

钛白粉消色力的检测和影响因素分析

王 玲, 廖向阳, 金园平, 张大为 (镇江泛华检测科技有限公司, 江苏镇江 212000)

摘 要: 目前钛白粉消色力是通过四种方法来测定: 目视比较 (消色力)、相对散射力、雷诺数 (TCS 值) 及塑料中的相对消色力。本文以国内外钛白粉消色力的检测标准为依据, 通过对这四种测定方法对比试验, 分析这四种方法测试钛白粉消色力的差异及其影响因素。

关键词: 钛白粉; 相对消色力; 测试方法; 差异及其影响因素

中图分类号: TQ630.7+2

文献标识码: A

文章编号: 1672-218(217)06-004-06

Determination of Reducing Powder of Titanium Dioxide and Its Influential Factors

Wang Ling, Liao Xiangyang, Jin Yuanping, Zhang Dawei

(Zhenjiang Inter-China Testing & Technology Co., Ltd., Zhenjiang, Jiangsu 212000, China)

Abstract: The reducing power of titanium dioxide is determined by four methods including visual comparison, relative scattering power, TCS value and relative reducing power. Based on international and domestic standards for reducing power of titanium dioxide, the said four methods have been examined in terms of the difference of determining the reducing powder and the influential factors thereon.

Keywords: titanium dioxide; relative reducing power; determination; difference and influential factors

0 引 言

钛白粉作为一种白色颜料, 被广泛地应用于涂料、造纸、塑料等领域, 是迄今无可替代、性能最优异的白色颜料, 钛白粉的消色力是衡量钛白粉颜料性能的一个重要指标^[1]。钛白粉消色力在颜料应用体系中的举足轻重的作用已愈来愈为二氧化钛的制造商和用户所重视, 因此恰当的检测方法对于改善和提高二氧化钛的品质和应用性能具有十分重要的意义^[2]。

目前国内钛白粉消色力的检测方法主要有: 目视比较 (消色力)、相对散射力、雷诺

数 (TCS 值) 及含增塑聚氯乙烯中的相对消色力。国内的钛白粉制造商在出货前或客户在使用前会对白粉的消色力指标进行检测。因采取的检测方法不同, 得出的检测结果也会不同。本文针对国内钛白粉厂家生产的不同类型的钛白粉进行了消色力指标的测定, 分别使用上述四种方法进行检测, 找出存在的差异, 分析其影响因素。钛白粉制造商和用户应根据产品的特点和应用领域选择合适的检测方法, 这样更能有效地掌握和判断产品质量。

1.1.1 检测依据^[3]

《白色颜料消色力的比较》

GB/T5211.16-2007

(等同采用 ISO 787-17: 2002)。

1 测试过程

1.1 目视比较

1.1.2 试验方法

取金红石型钛白粉样品,以 ZR-940 作为标样,与 5g 蓝浆混合,用平磨仪制成着色浆料,目视法测定消色力值。

1.1.3 主要的仪器设备和试剂

平磨仪(PM-240 型)、无色透明玻璃板、湿膜制备器(100 μ m)、ZR-940(镇江钛白粉厂)、标准蓝浆(天津金鑫玉峰厂)。

1.1.4 试验过程

1.1.4.1 着色浆料的制备

称取 5g 标准蓝浆,准确至 1mg,置于研磨机下层板的中间。称取 0.1g(准确至 1mg)的标准样放在蓝浆中,用调刀将其调匀,将浆状物在下层板分成距板底中心约 50mm 直径的圆,和上玻璃板,施加约 1KN 力,研磨四遍,每遍为 25 转,研磨完毕后将浆状物保存备用。

1.1.4.2 比色

按 1.1.4.1 完全相同的方法处理试验样(24 个金红石型样品)并确定达到标准样的颜色强度所需用的颜料量。将标准样和试验样两个浆状物以同一方向用湿膜制备器刮在玻璃板上使成不透明带,其宽度 ≥ 25 mm,接触边长 ≥ 40 mm,刮后立即在散射日光下通过玻璃板,检查二者表面的颜色强度,若无法利用良好的日光,则可在人造日光下进行比较。

1.1.5 结果的表示

以标样消色力为 100,试验样的相对消色力 X,数值以%表示:

$$X = \frac{100m_0}{m_1} \quad (\text{式 1})$$

式中: m_0 ——标准样的质量, g;

m_1 ——与标样色浆颜色强度相同时所用试验样的质量, g。

1.2 相对散射力

1.2.1 检测依据^[5]

《着色颜料相对着色力和白色颜料相对散射力的测定 光度计法》GB/T 13451.2-1992(等同采用 ISO 787-24-1985)。

1.2.2 试验方法

相同质量的试验样和标样(ZR-940)分别分散于相同质量的同一种黑色颜料浆中,在波长 550nm 下或用 Y 滤色片对每个分散体的反射因素 R_∞ 或反射系数 ρ_∞ 进行光学测定,用对应的 K/S 值由相应公式得出试验样的相对散射力 S_r 。

1.2.3 主要的仪器设备和试剂

平磨仪(PM-240 型)、爱色丽分光光度计(Ci64)、无色透明玻璃板、天平、调刀、湿膜制备器(250 μ m)、ZR-940(镇江钛白粉厂)、标准黑色浆料(中海油常州涂料研究院)。

1.2.4 试验过程

1.2.4.1 标准样灰浆浆料的制备:

称取 2.5g 标准黑浆(中海油常州涂料研究院)(精确至 0.01g)和标准样 2g(精确至 0.01g)。将黑浆放在自动研磨机下层板中心处,将标准样和黑浆均匀混合,合上研磨板,加 1KN 进行研磨 4 遍,每遍 25 转,收集分散体放置待用。

1.2.4.2 按同样的方法制备试验样（24 个金红石型样品）的浆料，试验样分散体和标准样分散体分别移至浆膜的容器中，并保证暴露的表面均匀和水平。

1.2.4.3 R_{∞} 或 ρ_{∞} 的测量:

在 550nm 处，用分光光度计测量每个膜的 R_{∞} 或 ρ_{∞} 。如果用三刺激值色度计，记下读数除以 100，得到 R_{∞} 或 ρ_{∞} 。

1.2.5 结果的表示

从测定的 R_{∞} 或 ρ_{∞} 值可以在标准附录中读出相应的 K/S，如果测定的 R_{∞} 或 ρ_{∞} 包含光泽。在查附录的表以前应减去 0.04，用以下式子算出试验样的相对散射力值 S_r 。

$$S_r = \frac{(K/S)_0}{(K/S)_1} \times 100\% \quad (\text{式 2})$$

式中: $(K/S)_1$ —试验样 R_{∞} 或 ρ_{∞} 的 K/S 值;

$(K/S)_0$ —标准样 R_{∞} 或 ρ_{∞} 的 K/S 值。

1.3 雷诺数 (Renolds)

该方法没有相应的检测标准，这只是国外商业上习惯用雷诺值表示消色力^[4]。

1.3.1 试验方法

最早使用的方法是将规定群青（或炭黑）和重晶石按 1:6 的比例混合，着色剂和待测白色颜料 1.00g 用精致亚麻仁油混合，调整着色剂和亚麻仁油使用量，使颜料体积浓度一定。同样与规定的标准白色颜料混合，根据混合色浆达到同一明度时着色剂添加量从相应的表中查出消色力。现利用标准样与试验样在完全相同的条件下制成色浆，通过色差计测试验样的灰色涂膜的 Y 值计算出消色力 TCS，

其值和光散射系数成线性相关。

1.3.2 主要的仪器设备和试剂

平磨仪(PM-240 型)、爱色丽分光光度仪 (Ci64)、无色透明玻璃板、湿膜制备器(250 μ m)、ZR-940 (镇江钛白粉厂)、标准黑色浆料（中海油常州涂料研究院）。

1.3.3 试验过程

1.3.3.1 标准样灰浆浆料的制备:

称取 2.5g 黑浆（精确至 0.01g）和标准样 (ZR-940)2g（精确至 0.01g）。将黑浆放在自动研磨机下层板中心处，将标准样和黑浆均匀混合，合上研磨板，加 1KN 进行研磨 2 遍，每遍 25 转，收集分散体放置待用。

1.3.3.2 按同样的方法制备试验样（24 个金红石型样品）的浆料，试验样分散体和标准样分散体分别移至浆膜的容器中，并保证暴露的表面均匀和水平。

1.3.3.3 消色力 (TCS 值) 的测定:

将制备的标准样和试验样两个灰浆状物以分别用湿膜制备器刮在玻璃板上使成不透明带，其宽度 ≥ 25 mm，接触边长 ≥ 40 mm，刮后立即将玻璃板置于分光光度计下测量。试验样与标准样各做两次平行测定，其各 X、Y、Z 之差应小于 0.2。

1.3.4 结果的表示

$$TCS = (Y_1 - Y_0) \times 100 + TCS_0 \quad (\text{式 3})$$

式中: Y_1 —试验样 Y 值;

Y_0 —标准样 Y 值;

TCS_0 —标准样雷诺数。

1.4 塑料中的相对消色力

1.4.1 检测依据^[3]

《颜料和体质颜料 增塑聚氯乙烯中着色剂的试验 第三部分：白色颜料相对消色力的测定》 HG/T 4769.3-2014.

1.4.2 试验方法

在白色颜料含量一定的增塑聚氯乙烯（PVC-P）基础混合物料中加入炭黑颜料制剂，使其颜色变浅的能力，用试验样的消色力与标准样（SR-2400）的消色力的比值来表示 TS。

1.4.3 主要的仪器设备和试剂

两辊机(BP-8175-A)、压片机(BL-6170-A) 分光光度计(Datacolor600)、基础混合物料（PVC-P，符合 HG/T 4769.1 的要求）、炭黑颜料或制剂，标样 SR-2400(山东东佳)。

1.4.4 试验过程

1.4.4.1 试验样的制备：

称取 100 份基础混合物料、4 份试验样和 0.5 份炭黑色饼，放入塑料杯调匀。炭黑颜料的用量满足标准的要求，制备的色板的反射值介于 30%-60%之间，共检测 24 个金红石型样品。

1.4.4.2 在 160℃±5℃试验

预先调节两辊机表面温度至 160℃±5℃，将混合物放在两辊机上。混合物的数量应使得混炼片成型时辊轮间隙处总是有堆积的熔融物旋转。调节辊轮间隙，使得混炼片厚度均匀且介于 0.4mm-0.5mm 之间。混炼片成型

后混炼时间至少为 5min，但不得超过 10min。

1.4.4.3 在 130℃±5℃试验

使用 1.4.4.2 制备的混炼片。两辊间距调节后混炼过程中不得变动，以使混炼片的厚度保持 0.4mm-0.5mm。两辊机温度应保持在 130℃±5℃。首先将混炼片穿过两辊间隙，折叠 1 次后再次穿过此间隙。重复此程序 10 次。

1.4.4.4 试验样的压制

为获取更好的样板表面光泽度要求，需要压制色板。将混料片放入压片机的镀铬板间的模具框中压制成厚度不小于 1mm 的板，压片机的温度应控制在 165℃-170℃之内，压制时间不得超过 2min。然后移至冷却板快速冷压，取出后裁切成 50mm×50mm 的试验样品。

1.4.4.5 色度数据的测量

在 360-700nm 波长下用光度计测量试验样色度数据。用同样的方法测量标准样色度数据。

1.4.5 结果的表示

根据试验样与标准样测得的色度数据，得出试验样的相对消色力 TS。

$$TS = \frac{TS_0}{TS_1} \times 100\% \quad (式 4)$$

式中：TS₁—试验样 TS 值；

TS₀—标准样 TS 值；

2 结果与讨论

该试验样品均来自国内不同牌号的金红石型钛白粉，按上述四种方法检测其消色力，其检测结果如表 1

表 1 四种检测方法的试验结果

样品名称	X, %	St, %	TCS	TS, %
A1	111	109	1715	101
A2	105	104	1676	98
A3	113	99	1668	103
A4	118	103	1663	104
B1	118	93	1782	106
B2	116	82	1674	104
B3	113	96	1760	102
B4	112	92	1793	101
C1	108	96	1846	98
C2	109	97	1807	101
D1	109	97	1901	98
D2	113	111	1992	102
E1	112	106	1964	103
E2	111	100	1920	101
F1	104	99	1889	96
F2	109	103	1885	98
G1	108	97	1981	97
G2	110	99	1953	98
G3	105	96	1945	95
H1	119	96	1955	103
I1	121	93	2005	104
I2	124	96	2003	105
J1	115	104	2057	101
J2	114	104	2024	101

表 1 中样品名称中 A~J 字母代表 10 中不同类型的钛白粉，样品名称中的数字代表不同批次的钛白粉。从表 1 中看出，采用不同的检测方法，其检测结果不同、变化趋势不一致。其差异性主要因以下因素的影响：

2.1 颜料粒径及其分布的影响

理想的白色颜料没有对光的吸收，光吸收系数 $K=0$ ，消色力只取决于光散射能力，与光散射系数 S 成正比。颜料粒径及其分布是取决于白色颜料的散射系数的主要因素。关于光散射的最佳粒径，一般在可见光的半波长（ $\lambda/2$ ），光散射最大^[5]。图 1 是颜料粒径对光散射影响的示意图。图 2 是颜料粗大粒子对颜料相对散射力的影响。

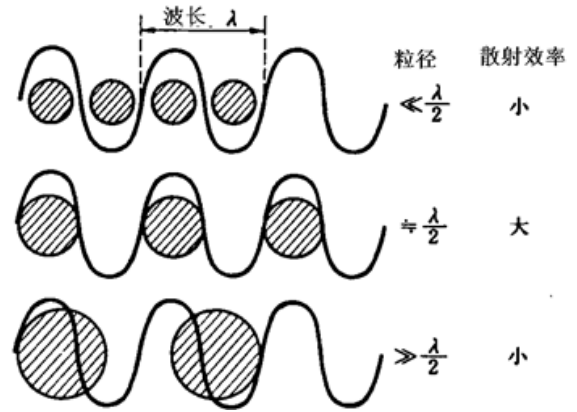


图 1 粒径和光散射效率的关系

颜料粒子以低浓度分散在展色剂中时，如果粒径 $\ll \lambda/2$ ，则粒子数很多，但光透过几率很大，散射效率低，另一方面，粒径 $\gg \lambda/2$ ，光线虽然不能透过，但粒子数少，散射效率低，因此粒径 $\approx \lambda/2$ 时光散射效率最大。

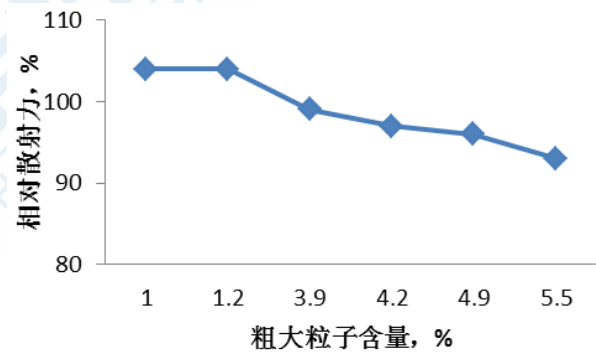


图 2 粗大粒子对相对散射力的影响

如颜料的粒径分布宽，超过 $0.5 \mu\text{m}$ 的粗颗粒多，相对散射力会降低。

2.2 分散性及分散强度的影响

为了有效发挥钛白粉固有的颜料特性，必须把颜料的一次粒子均匀分布在展色剂介质中。首先要把在空气中凝聚的颜料浸润到检测介质中；然后进行必要的机械操作，把颜料凝聚体一个一个的在介质中分割开；最后要使体系具有这样一种特性，即一次粒子在介质中不能再凝集，其难易程度为分散性。

钛白粉在灰浆中的分散性（将待测相对散射力的灰浆用刮板细度计检测得到）与其相对散射力的关系如图 3 所示。

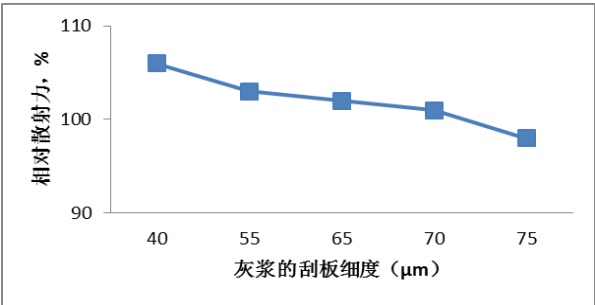


图 3 分散性对相对散射力的影响

在灰浆中的分散性越好，相对散射力就越高，这主要是由于二氧化钛颜料在介质中只有少量以一次粒子存在，大部分都以聚集体的形式分散在介质中。光学研究表明，只有粒度在可见光波长 400~700nm 范围内的粒子，才能对可见光具有较高的散射力，粒度过大或过小，其散射力都会因光波发生干涉或衍射而有所损失^[1]。

分散强度与相对散射力的关系如图 4 所示。

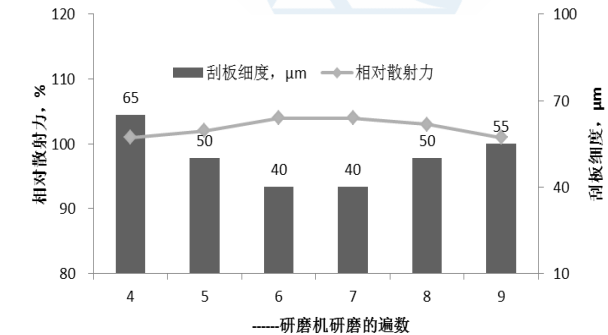


图 4 分散强度对相对散射力的影响

在相对散射力与雷诺数的检测中，因颜料的体积浓度相对目视检测和塑料中的消色力检测较高，适当地增大颜料的研磨强度，可以减少粒子的分布宽度，改善二氧化钛颜

料粒子在介质中的分散性，使其不产生过多的絮凝。研磨强度过高不但降低了效率，反而影响了颜料的分散。合适的研磨强度对钛白粉相对散射力的评价起到很重要的作用。

2.3 检测体系中颜料浓度的影响

颜料浓度有各种的表达方式，颜料的光学性质是通过颜料在展示剂中占有的体积表现出来的。一般用颜料体积浓度来表示颜料的浓度，用 PVC 表示。

$$PVC(\%) = \frac{\text{颜料体积}}{\text{颜料体积} + \text{展色剂体积}} \times 100\% \quad (\text{式 5})$$

检测体系中颜料浓度小，粒子间距离足够大，相邻粒子的光散射体积互不影响，颜料能够发挥出其本身的光散射能力。而当颜料浓度高时，粒子间距离小，光散射体积被压缩，颜料本身的散射能力随体积的缩小而降低，表现出颜料光散射效率随颜料浓度增加而减少的现象。

在不同的颜料体积浓度下，目视法与相对散射力、雷诺数的检测结果如图 5 和图 6：

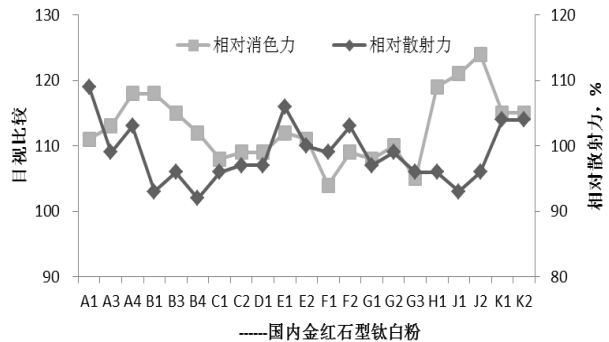


图 5 目视比较与相对散射力的比较

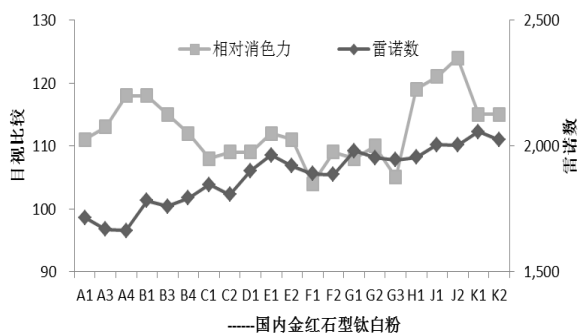


图 6 目视比较与雷诺数的比较

相对散射力和雷诺数测试时的 PVC 大约 15% 左右, 目视比较颜料浓度 PVC 低于 5%, 从图 5 和图 6 可以看出, 在不同的颜料浓度下测试的结果没有相关的对应关系。

目视比较和塑料中的消色力测试结果如图 7 所示:

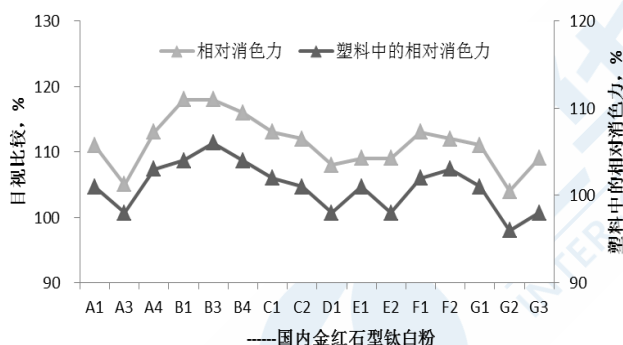


图 7 目视比较与塑料中的消色力的比较

目视比较和塑料中的消色力测试的颜料浓度 PVC 接近, 从图 7 可以看出两种检测方法得出的结果变化趋势是一致的, 有一定对应关系。

2.4 钛白粉底相的影响

当二氧化钛的平均粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 时, 它对可见光中短波蓝光 (400nm) 有较强的散射力, 底层色相带有微弱的蓝相, 当二氧化钛的均匀粒径在 $0.4 \mu\text{m}$ 时, 它对可见光中的长波红光 (700nm) 有较强的散射力, 底层

色相带有微弱的红相^[4]。表 2 当标样与试样色相不一致的情况下, 对于目视法测试钛白粉的消色力会有影响。

表 2 底相不同在目视法检测中的影响

样品名称 [Ⓐ]	底相 [Ⓐ]	检测人员 1 [Ⓐ]	检测人员 2 [Ⓐ]
I1 [Ⓐ]	蓝白相 [Ⓐ]	121 [Ⓐ]	123 [Ⓐ]
G1 [Ⓐ]	黄相 [Ⓐ]	108 [Ⓐ]	110 [Ⓐ]
A1 [Ⓐ]	无底相正常样 [Ⓐ]	111 [Ⓐ]	111 [Ⓐ]
J1 [Ⓐ]	蓝白相+黄相 [Ⓐ]	115 [Ⓐ]	117 [Ⓐ]

不同的检测人员会得出不同的检测结果, 其主要原因是底相的差异干扰检测人员的视觉, 造成检测结果的差异。

2.5 钛白粉后处理包膜的影响

钛白粉虽有优良的光学和某些颜料特性, 但未经表面处理, 直接应用尚存在一些缺陷。通过后处理, 可以改善钛白粉分散性指标, 进而提高钛白粉的消色力^[5]。

表 3 不同的后处理工艺对消色力的影响

样品名称 [Ⓐ]	A1 [Ⓐ]	A2 [Ⓐ]	C1 [Ⓐ]	G1 [Ⓐ]	H1 [Ⓐ]	J1 [Ⓐ]
包膜工艺 [Ⓐ]	单铝 [Ⓐ]	单铝 [Ⓐ]	硅、铝 [Ⓐ]	硅、铝 [Ⓐ]	铝、铝 [Ⓐ]	铝、铝 [Ⓐ]
目视比较 [Ⓐ]	111 [Ⓐ]	105 [Ⓐ]	108 [Ⓐ]	108 [Ⓐ]	119 [Ⓐ]	115 [Ⓐ]
相对散射力 [Ⓐ]	109 [Ⓐ]	104 [Ⓐ]	96 [Ⓐ]	97 [Ⓐ]	96 [Ⓐ]	104 [Ⓐ]
雷诺数 [Ⓐ]	1715 [Ⓐ]	1676 [Ⓐ]	1846 [Ⓐ]	1981 [Ⓐ]	1955 [Ⓐ]	2024 [Ⓐ]
塑料中的消色力 [Ⓐ]	101 [Ⓐ]	98 [Ⓐ]	98 [Ⓐ]	97 [Ⓐ]	103 [Ⓐ]	101 [Ⓐ]

从表 3 可以看出, 包膜物质不同会得到不同的消色力; 包膜物质相同的条件下, 包膜工艺条件不同也会影响消色力。

3 结 论

钛白粉的消色力是钛白粉的一个重要质量指标之一。根据应用体系的不同, 合理使用检测方法, 对生产和应用都会起到指导性的作用。从对钛白粉消色力四种测定方法的试验结果及影响因素来看, 可以得出以下结论:

- (1) 钛白粉的粒径、底相、分散性、后处理包膜工艺及其使用的颜料体积浓度，都会有不同程度的影响钛白粉的消色力的检测结果。
- (2) 目视比较定性评价产品质量较直接、快速和有效。但当试验样色相与标准样色相差异比较大时，要靠检测人员经验判断，存在人为因素。
- (3) 塑料中的相对消色力，设备投入费用相对高些，检测结果跟目视比较得出的结果存在一定对应关系。检测时间相对于目视较长，但检测数据稳定性和重现性很好，尤其为色片行业调配色起到重要的作用。
- (4) 相对散射力和雷诺数，为涂料应用调配色有一定的指导作用，但由于检测过程中部分钛白粉颗粒分散未完全，颜料性能未能真正

体现出来，而且在灰浆的制备及储存过程中存在不稳定性，因此检测数据的稳定性和重现性不是很好。

参考文献：

- [1]邓婕、吴立峰。钛白粉应用手册[M]。北京：化学工业出版社，2005。
- [2]奉辉，陈俊，王朋等。二氧化钛的相对散射力[J]。涂料工业，2003,33（7）:9-11。
- [3] 颜料产品和试验方法 颜料卷[M]。北京：中国标准出版社.2016。
- [4]唐振宁.钛白粉的生产与环境治理[M]。北京:化学工业出版社,2000。
- [5]裴润等.硫酸法钛白生产[M]。北京:化学工业出版社,1987。

