

水性绿色涂料中钛白粉的选择

江苏泛华化学科技有限公司
镇江泛华检测科技有限公司

王 玲
2020.02.28



【专注】 FOCUS
二氧化钛类产品
TITANIUM PRODUCTS





目录 CONTENTS

01

绿色涂料的简介

形成钛白粉性能的主要因素

02

03

现状：性能表现与提升

水性绿色涂料钛白粉评价

04



01 章节 PART

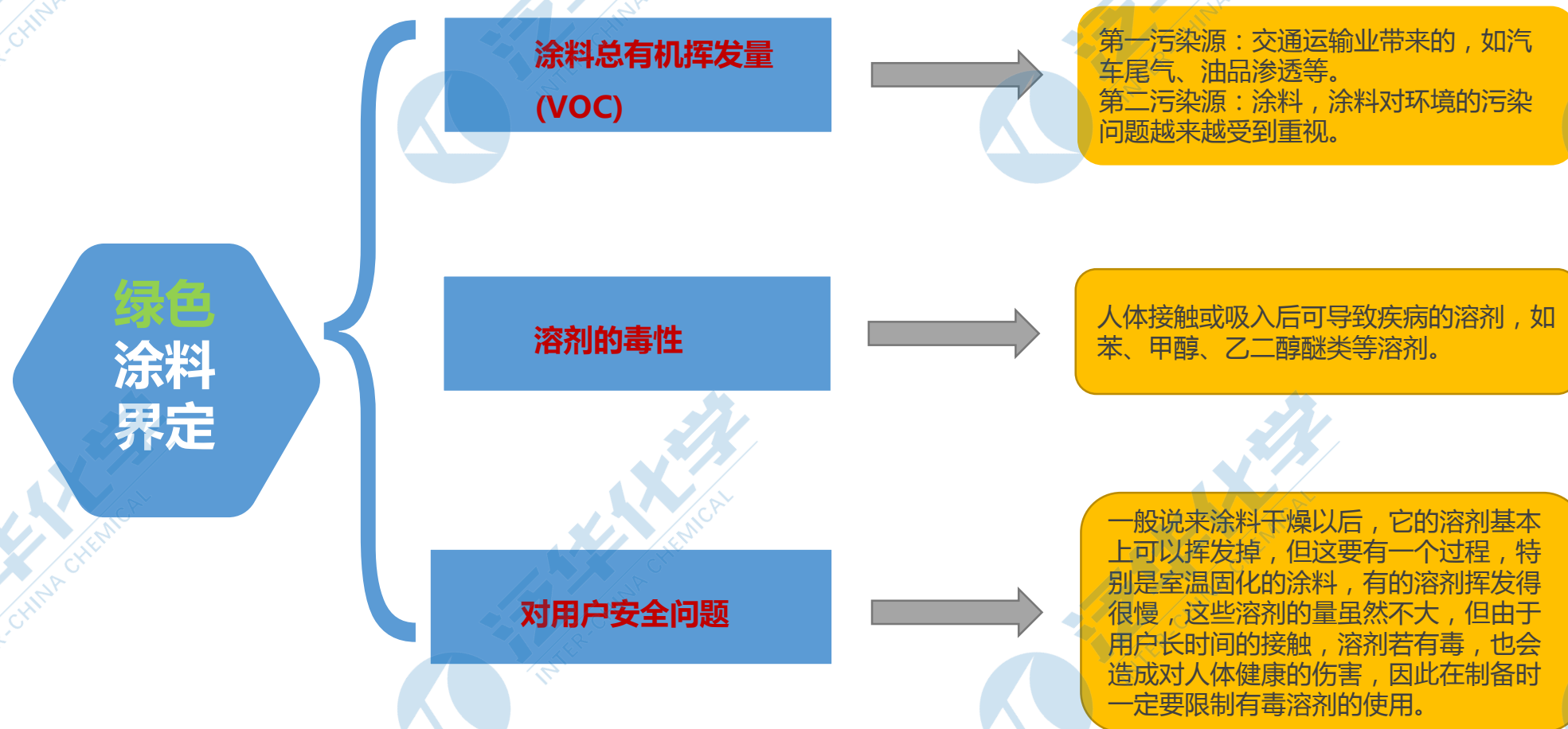
绿色涂料的简介



绿色涂料的简介

▶ 绿色涂料的定义

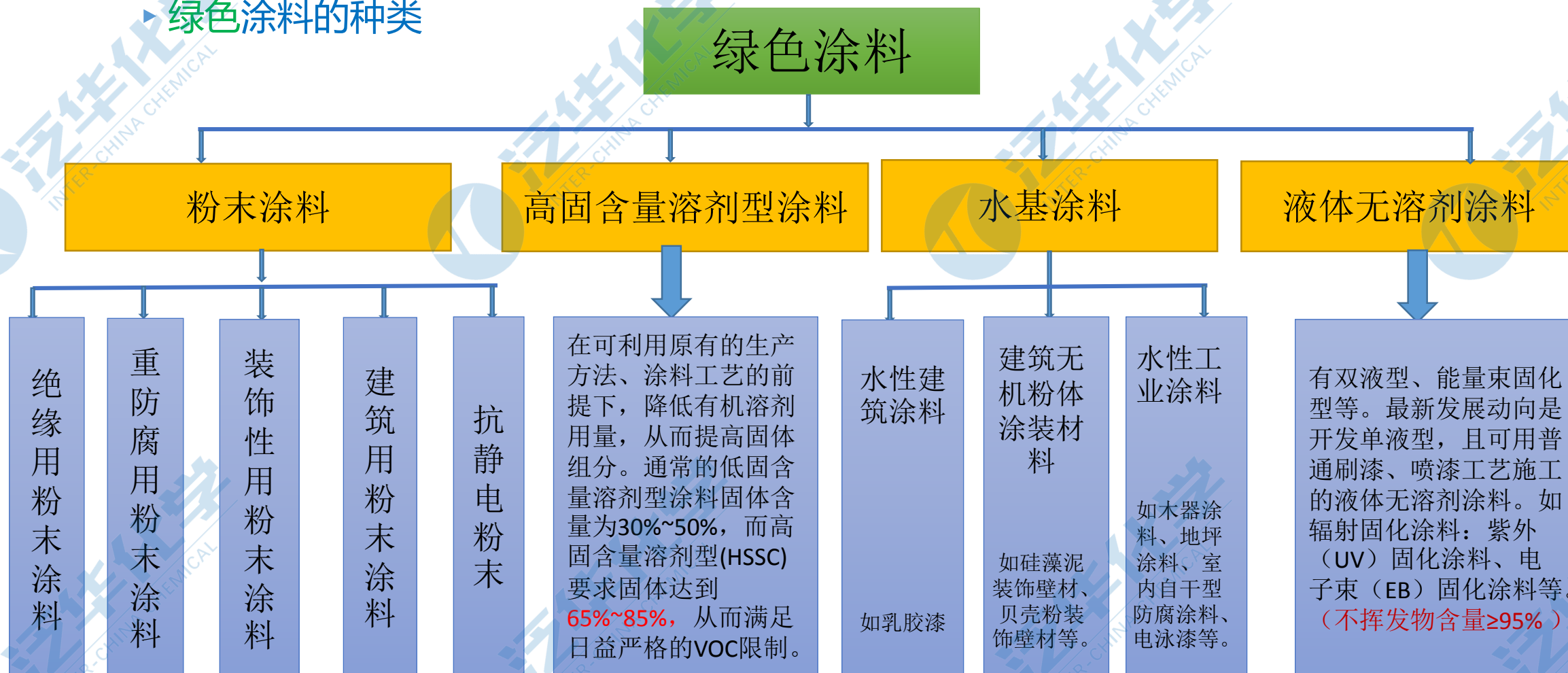
是指节能、低污染的水性涂料、粉末涂料、高固体含量涂料（或称无溶剂涂料）和辐射固化涂料等。





绿色涂料的简介

绿色涂料的种类





水性工业涂料主要的应用领域

汽车涂料



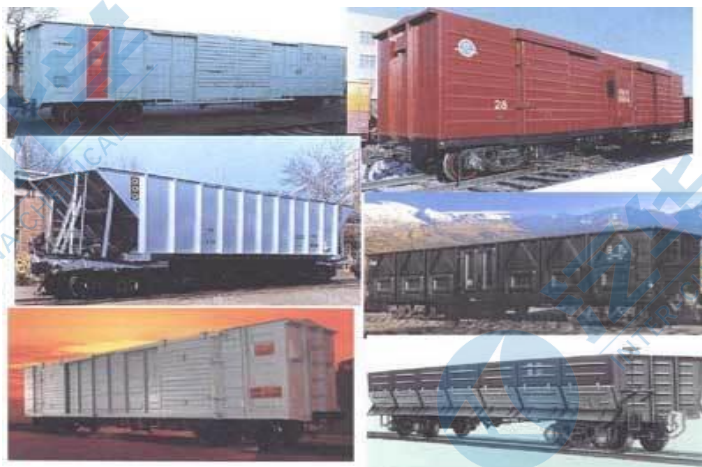
水性集装箱涂料



家具漆



铁路车辆涂料



重防腐涂料



水性绿色涂料中钛白粉的选择

致力钛白科技进步，提升人类生活品质

Improve the progress of TiO_2 technology and lift the quality of human life



水性绿色涂料中 形成钛白粉性能的主要因素

形成钛白粉性能的主要因素

水性绿色涂料中钛白粉的选择

致力钛白科技进步，提升人类生活品质

Improve the progress of TiO₂ technology and lift the quality of human life



形成颜料性能的基础
决定下游客户适用的
前提

1
粒径和粒径分布

形成
钛白粉性能
的主要因素

2
表面处理

3
杂质含量

颜色
晶体缺陷
氯化法的显著优势

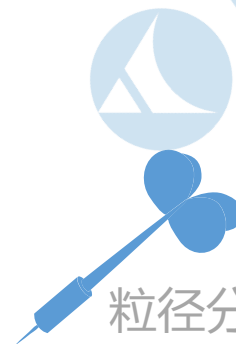
发挥原级粒子的性能
形成应用性能
耐候性



钛白粉关键性能



水性绿色涂料体系中钛白粉的关键性能



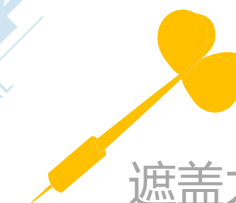
粒径分布和表面处理



吸油量和吸水量



润湿和分散



遮盖力和光泽

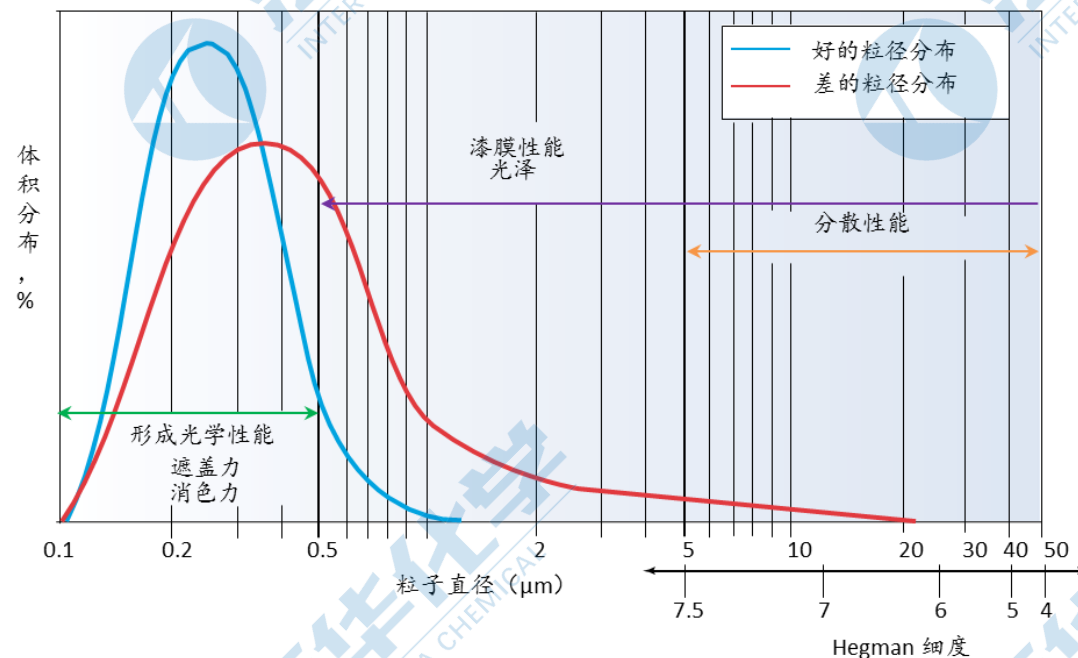


粒径和粒径分布

- 不同的P.V.C适用的钛白粉粒径D50有差别，粒径分布尽可能集中。
影响：分散性、吸油量、吸水量、遮盖力、消色力、光泽等。

- 粒径是决定钛白粉性能的关键因素之一。
- 右图展示的是产品的原级粒径分布和表面处理后的分散性在特定的分散体系中共同作用所形成的粒径分布曲线对应用性能的影响。
- 粒径在0.5 μm 以上的颗粒含量影响光泽。
- 粒径在5 μm 以上的颗粒含量影响分散细度。

钛白粉在分散体系中的粒径分布对性能的影响

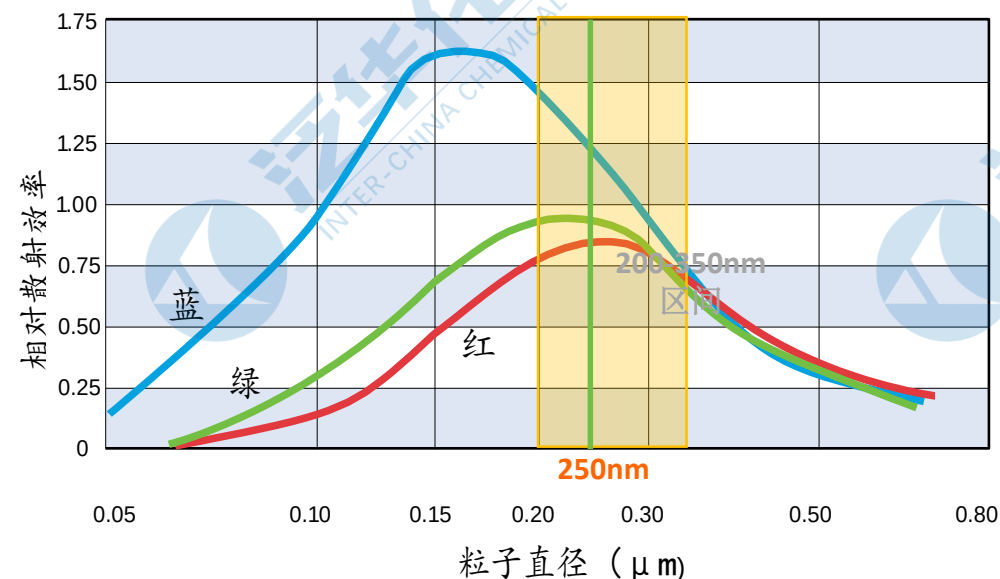




满足颜料性能所需粒径

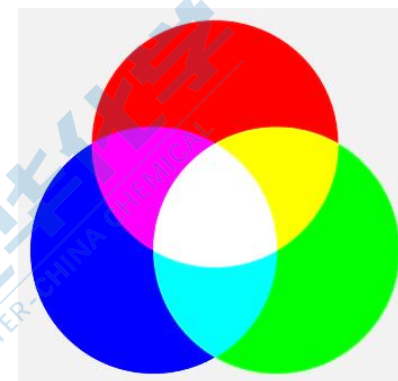
- 基本要求：粒径控制在可见光的半波长。
 - 可见光波长范围：400~700nm
 - 钛白粉颗粒的粒径需控制在可见光的半波长范围即200~350nm。
- 从三原色（红、绿、蓝）的反射曲线可以看出（见右图），为达到三原色光的最大反射，理想的粒径（晶体粒径或原级粒径）应尽可能集中在250nm（0.25μm）。

钛白粉粒径对三原色光线的散射效率曲线



●粒径对颜色的直接影响-色相偏差

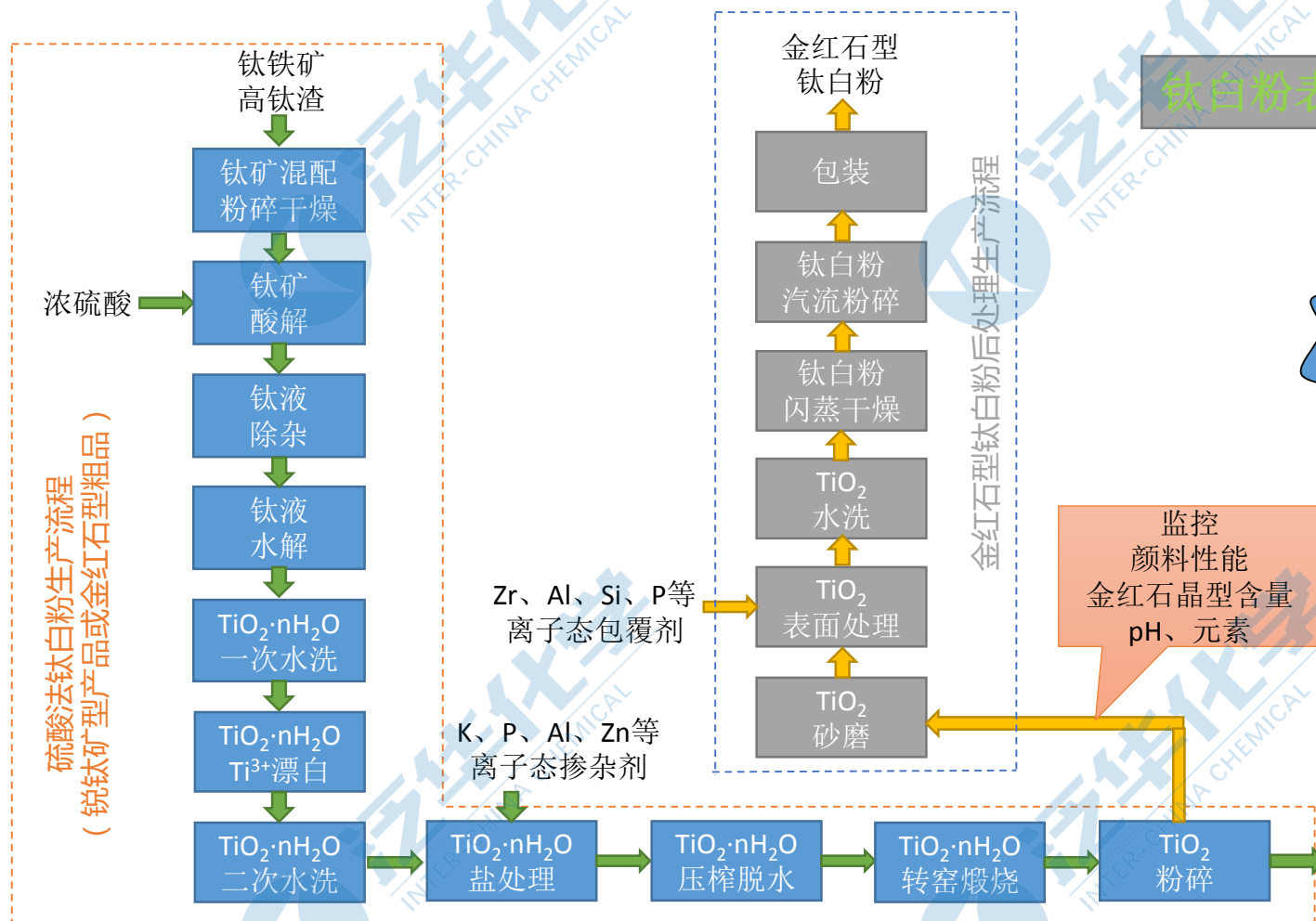
- 原级粒径<0.25 μm，更多地反射蓝光，偏蓝相；
- 原级粒径>0.25 μm，红、绿光散射明显上升，偏黄相（加法混色原理：红+绿=黄）



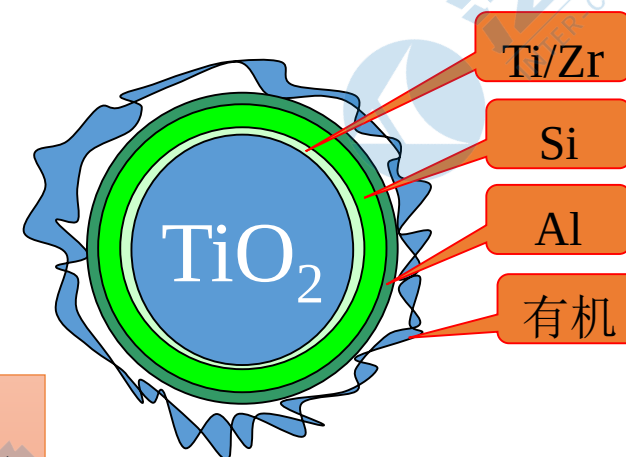


表面处理

钛白粉生产流程图



钛白粉表面处理物的剖析示意图



锐钛矿型钛白粉
(一般市售产品未经除盐和包覆)



无机表面处理类型

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
“铝亲油”
提高分散性、耐候性和光泽
溶剂型涂料、油墨

01

02

$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

“锆亲水、铝亲油”，为达到更好的亲水亲油平衡和耐候性，一般加入部分磷酸根与锆或铝形成盐酸盐。
提高分散性、耐候性和光泽
通用型

分散性

吸油量

光泽

耐候性

$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

“硅亲水、铝亲油”
理论上是最好的无机表面处理组合，原料便宜、性能出色。但工艺难度大，大多数产品很难达到高耐候和高光泽的水平。

提高分散性、耐候性
水性涂料、粉末涂料，通用型

03

04

$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

综合性能好，成本高。



对表面处理的要求

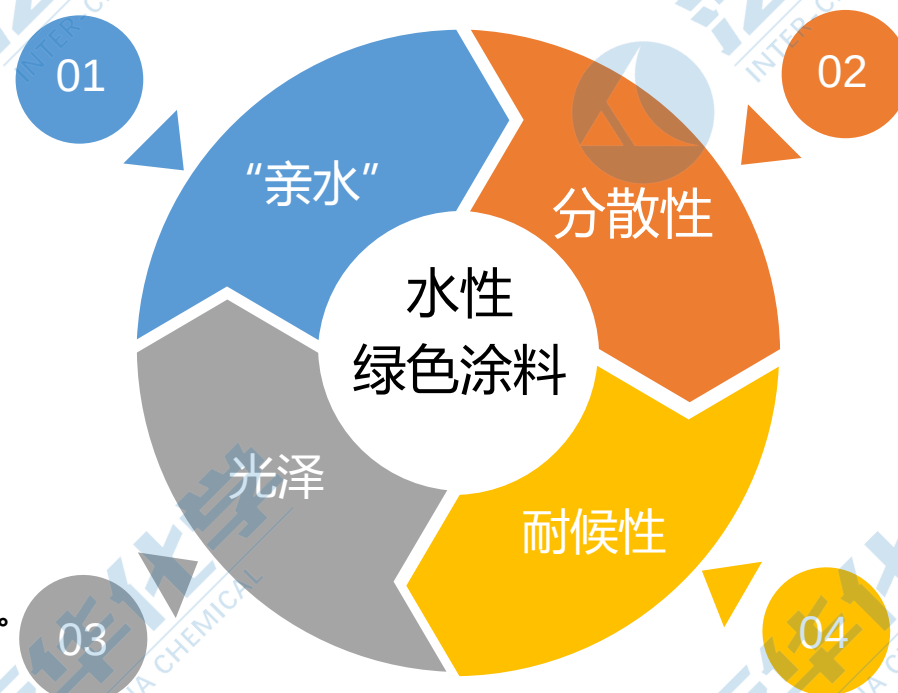
●有机处理剂

选用亲水型有机处理剂，并需注意不形成VOC：如TME、亲水型的有机硅等，达到防止钛白粉贮存时的聚集和涂料分散阶段易润湿、易消泡的目的。

选用硅铝、锆铝、锆硅铝无机包覆产品。

合适的无机包覆：涂料分散阶段的浸润性、分散性、粘度；分散稳定性、粘度稳定性

选用锆铝、锆硅铝无机包覆产品。分散性、0.5μm以上的粗颗粒含量、表面处理包覆层的形态。硅铝包覆的产品：高技术水平的硅铝完全能达到光泽的高要求。



分散性——第一指标

钛白粉工厂：表面处理前的粒径处理（研磨和粒径分级）、表面处理时包覆到单一颗粒上、气流粉碎、有机包覆。

选用合适等电点（等电点最好远离涂料配方的pH值）的钛白粉。

分散性：通过评价刮板细度、**着色力和光泽**的变化来评价分散性。

选用硅铝、锆硅铝无机包覆产品。高技术水平的硅铝包覆的产品才能达到耐候性的高要求。表皮状的致密硅包覆。



无机表面处理对等电点的影响

• 金红石型钛白粉的包膜类型与等电点

序号	包膜类型	Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +SiO ₂)(%)	等电点
1	未包膜		3.8
2	Al ₂ O ₃	1.0	8.1
3	SiO ₂	0	2.0
4	Al ₂ O ₃ +SiO ₂ 混合	0.63	6.8
5	Al ₂ O ₃ +SiO ₂ 混合	0.63	6.1
6	Al ₂ O ₃ 在SiO ₂ 上	0.64	7.4
7	SiO ₂ 在Al ₂ O ₃ 上	0.66	4.5
8	Al ₂ O ₃ +SiO ₂ 混合	0.49	5.1
9	Al ₂ O ₃ +SiO ₂ 混合	0.33	2.5

表面处理不同，不仅影响到钛白粉粒子表面上的电荷变化，而且还能改变其比表面积和等电点，一般SiO₂包膜量多等电点趋向于酸性侧，Al₂O₃包膜量多则趋向于碱性侧。

等电点→絮凝！



吸油量和吸水量

- 涂料配方中，吸油量极为重要，决定了配方设计时的C.P.V.C和P.V.C。
- 无论是溶剂型还是水性，吸油量对成膜后的涂层性能影响巨大。
- 吸水量对水性绿色涂料的影响：润湿剂、分散剂的加量，以及由于润湿分散剂加量的变化导致的消泡、粘度等问题。
- 钛白粉的吸油量和吸水量并不一致。

粒径
粒径分布
比表面积

粒径小、粒径分布宽，
BET大，吸油量和吸
水量高。

无机
表面处理

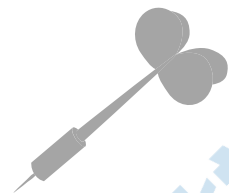
钛、锆、硅、磷包覆
亲水，铝亲油，调整
其配比，调节吸油量和
吸水量。表面包覆
物的形态影响。

有机包覆

促进钛白粉在涂料生
产中分散阶段的润湿。
降低吸油量和/或吸水
量。

可溶性
离子含量

SO₄²⁻、Cl⁻、K⁺、Na⁺
等，影响吸水量。



润湿和分散

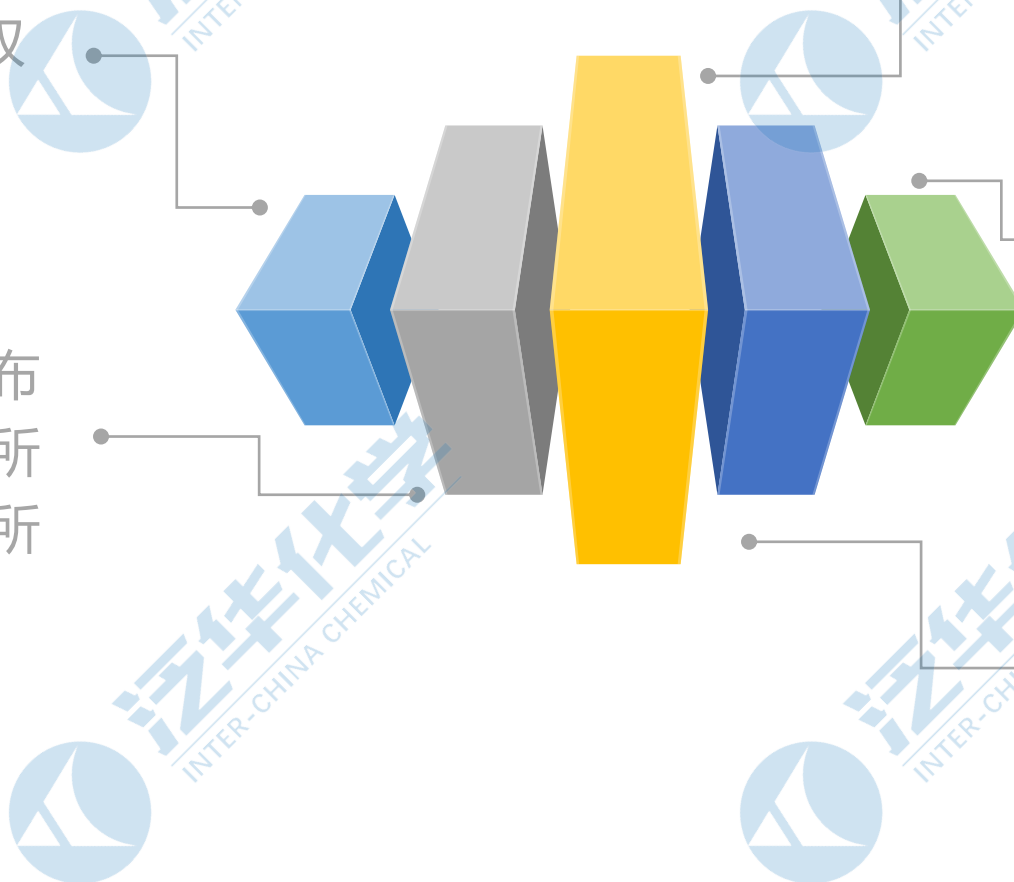
电阻率（可溶性盐含量）→电荷、双电层→分散稳定性

粒径大小和粒径分布→范德华力→分散所需能量→稳定分散所需的空间位阻

无机表面处理（“亲油/亲水”）→润湿→分散

有机包覆→润湿

无机表面处理的构成→等电点→分散和分散稳定性



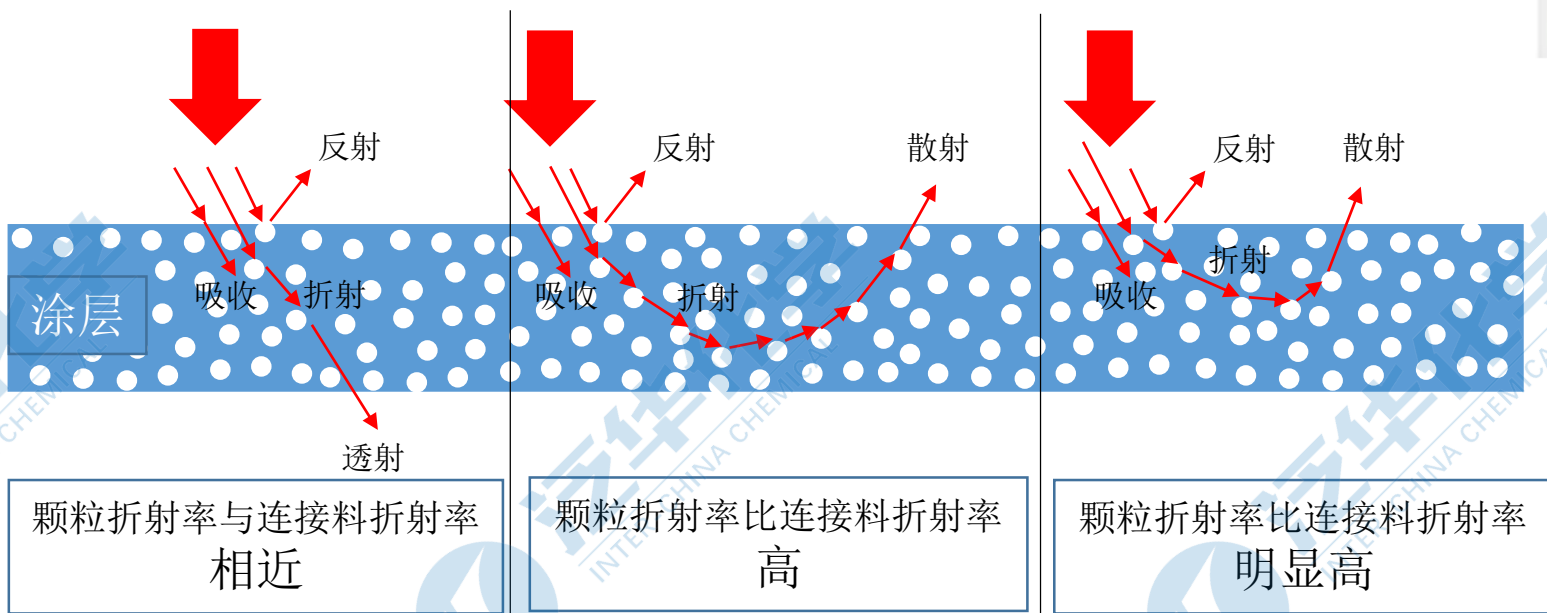


遮盖力

●绿色涂料标准《绿色产品评价 涂料》第一次涉及了钛白粉的用量，但未明确规定限量。钛白粉是高能耗产品，出发点是减少涂料产品全过程中的能耗。从涂料产品综合能耗考量应尽量减少钛白粉用量，因此遮盖力是重要的经济指标。

●钛白粉遮盖力的形成因素：折射率、粒度和粒度分布、分散性、杂质含量（晶体中的杂质：Fe、S、Cl、K、P、Al等，影响颜色、遮盖力、等电点等；表面处理后的杂质：可溶性的杂质离子如：Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻等，影响分散和分散稳定性。）

• 折射率和粒径



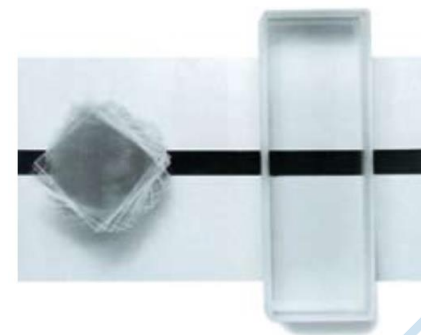
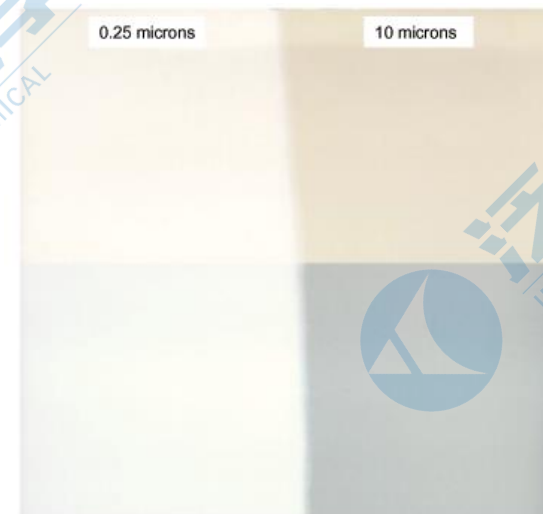
水性绿色涂料中钛白粉的选择

致力钛白科技进步，提升人类生活品质

Improve the progress of TiO₂ technology and lift the quality of human life



太阳光：
53% 红外
43% 可见光
4% 紫外



可见光的散射
(玻璃与空气的折射率差异)



光泽



• 水性绿色涂料中，不可能加大量快挥发的有机溶剂来调整干燥速度，水从涂膜中挥发后达到高光泽面临巨大的挑战！

• 钛白粉对光泽的影响因素

• 粒径和粒径分布

- 0.5μm以上粒子的含量
- 0.2 μm以下粒子（小粒子）在成膜过程中可能产生的聚集
- 粒径分布集中程度

• 分散性

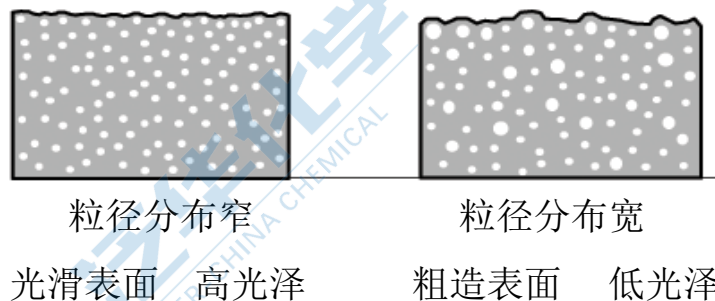
- 分散性、分散稳定性
- 成膜过程中分散状态的保持

• 表面处理包覆层的形态

- 疏松多孔/致密均匀

• 颗粒形貌

- 球形/长条状





现状：性能表现与提升

- 进口钛白粉：品质稳定性和适用性好
- 国产钛白粉：水性绿色涂料应用性能亟需提高



水性绿色涂料用钛白粉产品

钛白粉

进口

硅铝包覆产品：科慕R-706、R-902+、TS-6200；科斯特：Tiona 696；特诺：CR-826
锆铝包覆产品：科斯特：Tiona 595；特诺：CR-828；泛能拓：TR-92、TR-81

国产 氯化法

硅铝包覆产品：佰利联：BLR-896；兴茂：LCR-793；锦钛CR-501
锆铝包覆产品：佰利联：BLR-895；兴茂：LCR-821；锦钛CR-510；云南新立YR-802

国产 硫酸法

硅铝包覆产品：中核R-216、东佳SR-237、镇钛ZR-940+等
锆铝包覆产品：东佳SR-2377、龙蟒LR-996、昆明东昊R-251、镇钛ZR-969等



性能表现：硫酸法硅铝/锆铝包覆钛白粉典型产品

●硅铝包覆产品是中国钛白粉最初引进就在生产的产品，但都是致力于所谓“通用性”，性能表现一般，典型的性能差异是在涂料中的遮盖力和光泽较差。在水性工业漆中表现较好的产品：R-216、NTR-606、ATR-311等。

●锆铝包覆产品相对于硅铝包覆的产品，光泽和遮盖有所提升，但产品应用领域存在局限。

01**LMR**

- 磷含量较高，水分散性较好，多元醇包覆。
- 粒径较粗，适用于PVC较高的体系。
- 光泽有待加强。

02**DJR**

- 磷含量较高，水分散性较好，多元醇包覆。
- 粒径适中，适用性广，颜色稍偏黄。
- 光泽和遮盖力领先。

03**DHR**

- 磷含量较高，水分散性较好，多元醇TME包覆。
- 粒径偏小，适用于低PVC体系，颜色带蓝白。
- 光泽好。

04**ZTR**

- 含有少量硅的锆铝包覆产品，有机硅有机处理。
- 粒径偏粗，用于调色体系表现好。
- 光泽一般。

现有钛白粉在水性绿色涂料中的难题

水性绿色涂料中钛白粉的选择

致力钛白科技进步，提升人类生活品质

Improve the progress of TiO₂ technology and lift the quality of human life



无机包覆处理

现状

现有涂料级钛白粉一般定义为通用型产品，硅铝、锆铝的包覆都考虑的是在溶剂型体系和水性体系甚至塑料体系中的分散，考虑的是亲水亲油平衡问题。使用时需加较多的润湿剂和分散剂。

对策

改进无机表面包覆配方，强化在水性体系中亲水性，达到减少润湿剂和分散剂用量的目的。

有机包覆

现状

涂料级钛白粉一般都加入以多元醇为主的有机处理剂，常用的是三羟甲基丙烷（TMP）和三羟甲基乙烷（TME），加入量在0.4%左右，分散时容易产生泡沫。

对策

在保证分散性的前提下，采取减少有机包覆剂用量、选用不易产生泡沫的有机处理剂等手段来减少泡沫的产生。

吸水量

现状

一般钛白粉仅提供吸油量的检测数据，吸水量大多数未进行有效控制。

对策

严格控制吸水量和保证吸水量的稳定性，保证在涂料配方中分散剂加量和粘度的一致性。

等电点

现状

要达到绿色涂料的高要求，并尽可能降低VOC，钛白粉最好能达到在水分散体系中的自身分散稳定性，可参考化纤行业和造纸行业进行产品质量控制。等电点未有效管控。

对策

控制等电点（一般需做到等电点偏酸性），使等电点远离涂料的pH值。严格控制晶体中的杂质含量和无机表面处理包覆的一致性。保持各批次产品等电点的稳定。



硫酸法钛白粉的提升举例

• 粒径控制水平的提升

- 东佳SR-2377：光泽和遮盖很稳定。
- 昆明东昊R-251：粒径小，集中。
- 道恩：在粒径较粗的产品类型中，粒径控制较好。

• 杂质含量下降

- 昆明东昊、添光、宁波新福的铁含量控制水平能达到甚至超越氯化法。

• 表面处理水平的提升，应用性能提升

- 东佳、龙蟒、攀钢的锆铝包覆产品在特定的涂料体系中的遮盖力和光泽达到了进口产品的水平。
- 安纳达、中核的硅铝包覆水平接近于进口优质的硅铝包覆产品水平。

• 进一步工作：

- 水性体系中的分散性和分散稳定性、吸水量、杂质含量、遮盖力、光泽、成膜性能。



氯化法产品的提升

• 扩产能

- 佰利联20万吨扩建、金海6万吨、天原化工6万吨等。

• 优化产品的粒径控制水平和提高表面处理水平

- 生产过程氧化工序的稳定控制和运行周期得到基本解决，粒径的稳定性得到有效提升。
- 生产过程中结疤产生的粗颗粒的去除，分散性和光泽得到基本保证。
- 表面处理：由于氯化法的粗品含有大量的氯和氯的化合物，颗粒的表面性质与硫酸法不一样，砂磨和表面处理进行了研发改进，产品进步明显。

• 售价大幅度超越了国产硫酸法。



章节 PART 4

水性绿色涂料钛白粉评价

- 有助于钛白粉生产企业的质量控制；
- 有助于涂料企业更好的选择和使用钛白粉；
- 检测数据由江苏泛华化学实验室友情提供；



水性绿色涂料钛白粉评价

评价参数

颜色（干粉颜色、全遮盖漆膜颜色）

消色力（关注底相）

吸油量，吸水量

水萃取电阻率

等电点

分散剂需求量（曲线）

分散性（分散细度）

粘度和粘度稳定性

特定PVC下的遮盖力

光泽度

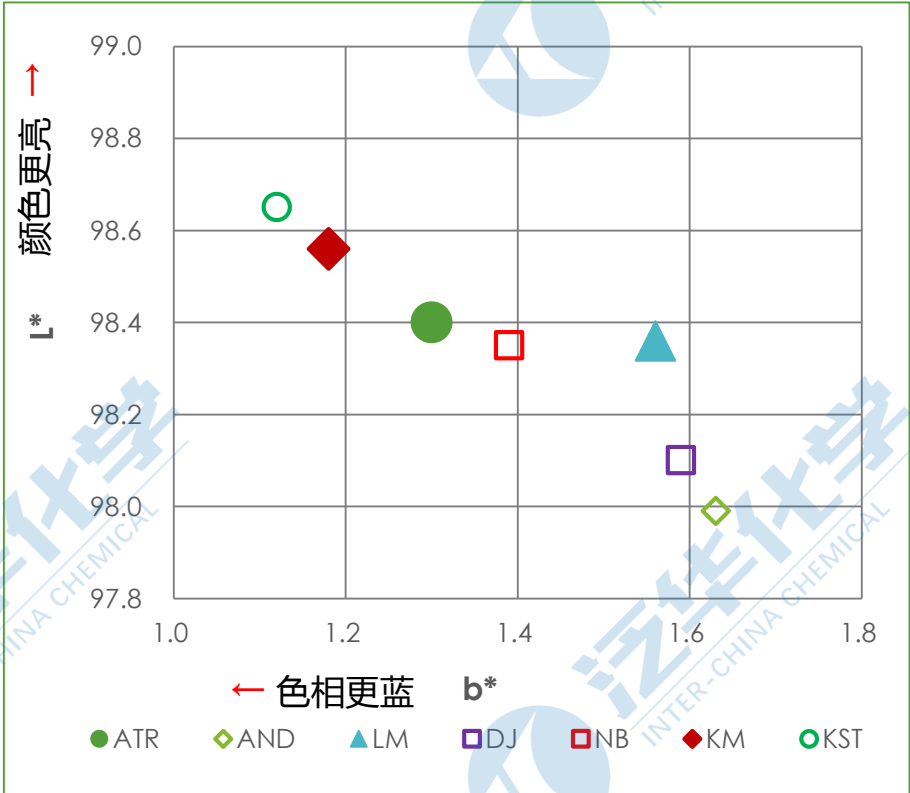
耐候性



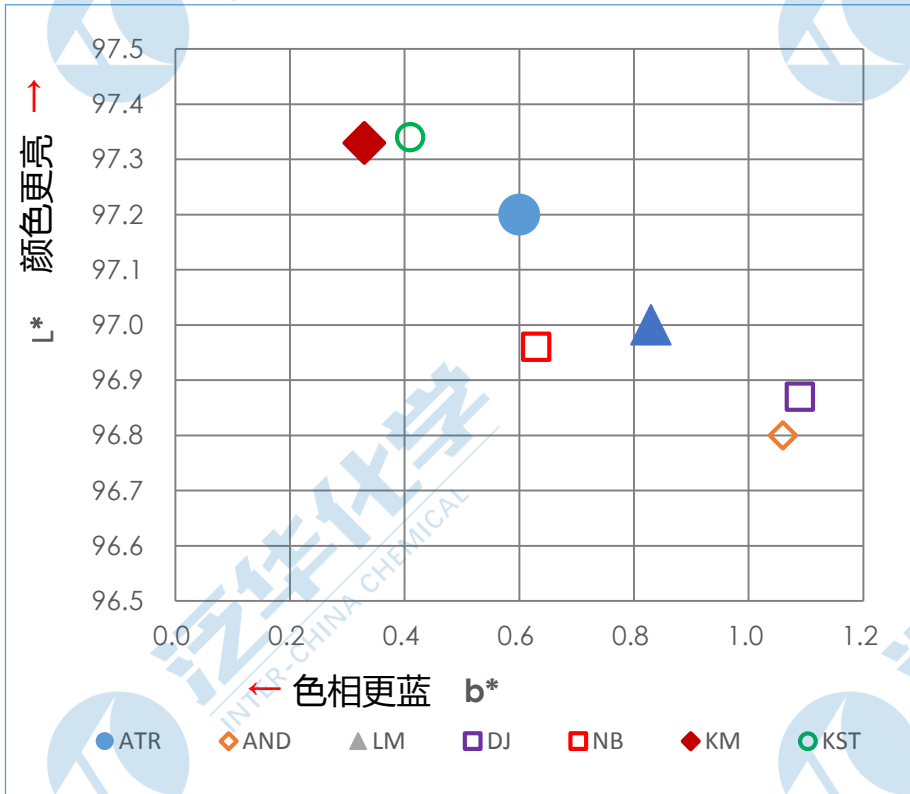
钛白粉评价-颜色

颜色：可以通过外观白度和全遮盖漆膜颜色来表征。

外观颜色
(钛白粉压饼测试)



自干型丙烯酸漆漆膜颜色
(PVC=16%的全遮盖漆膜颜色)

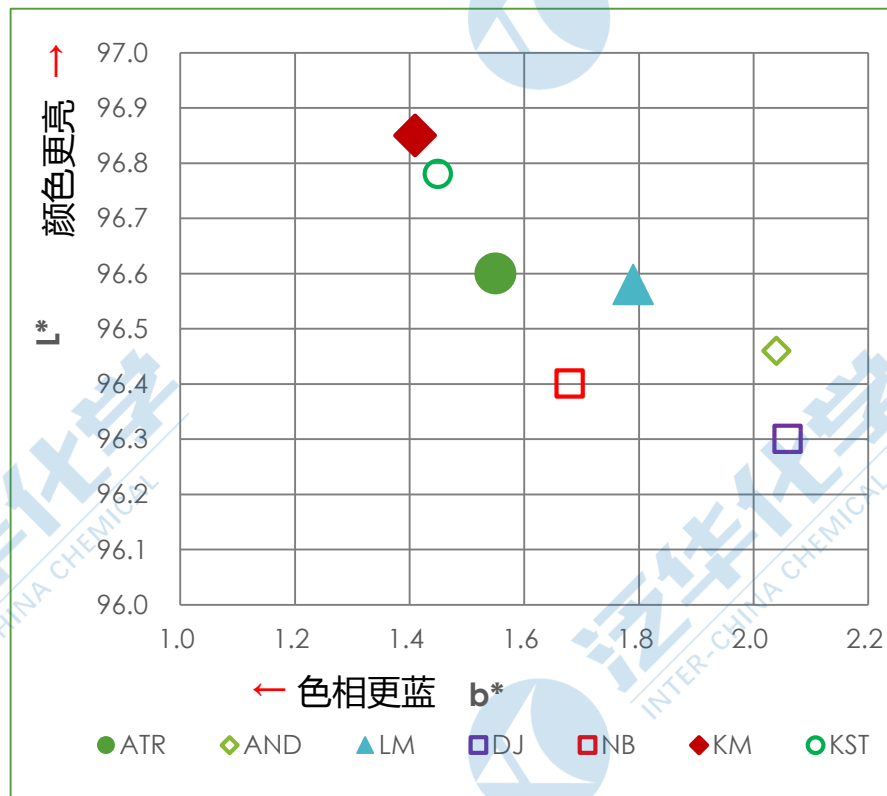




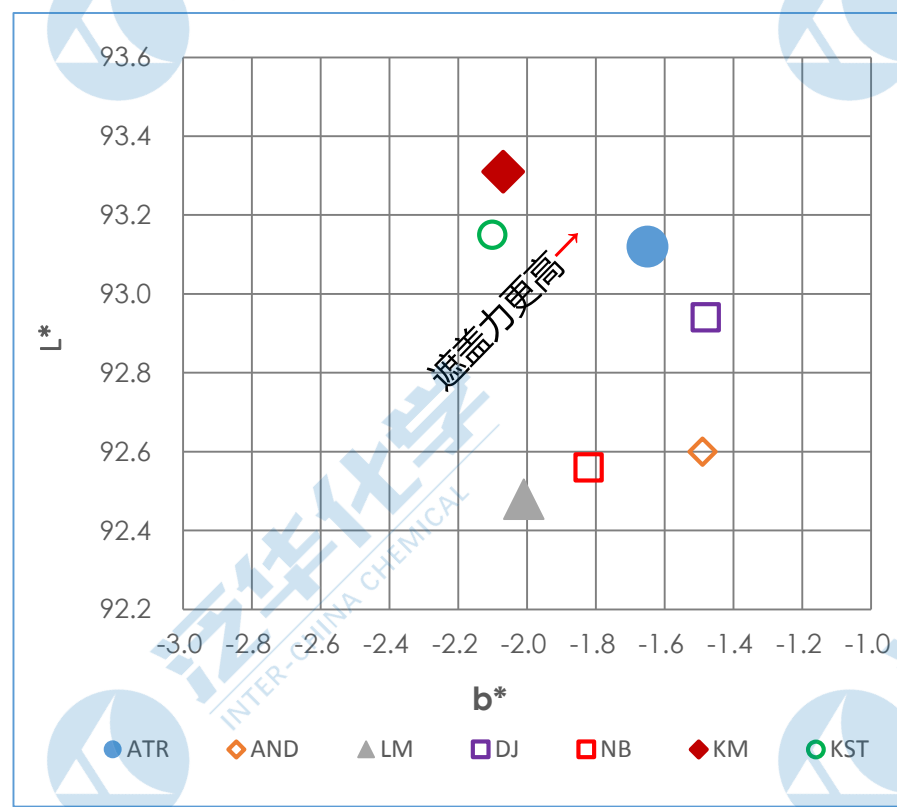
钛白粉评价-颜色

颜色：可以通过外观白度和全遮盖漆膜颜色来表征。

乳胶漆漆膜颜色
(PVC=50%的全遮盖漆膜颜色)



烘烤型聚酯漆漆膜颜色
(PVC=35%, 卷铝基材19μm厚度漆膜颜色)



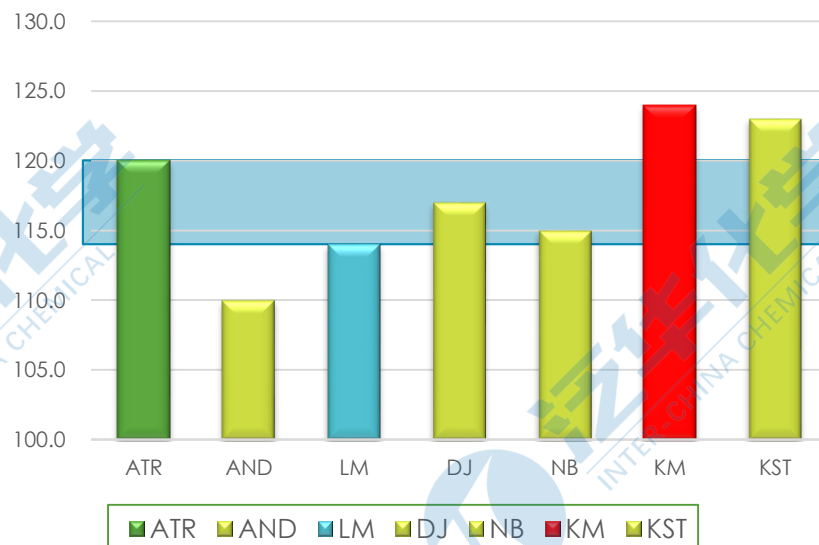


钛白粉评价-消色力

消色力

- 按照GB/T 5211.16-2007检测，标样为泛华标样，参考二氧化钛颜料93标准（GB1706-93）选定的标样。
- 消色力是白色颜料的关键性颜料性能指标，是产品折射率、粒径分布和分散性的综合反映。
- 用于涂料中，白色涂料中较少的加量即可达到优秀的白度，彩色涂料中由于其高遮盖力和消色力，很少的加量即可达到同样的冲淡和遮盖效果。

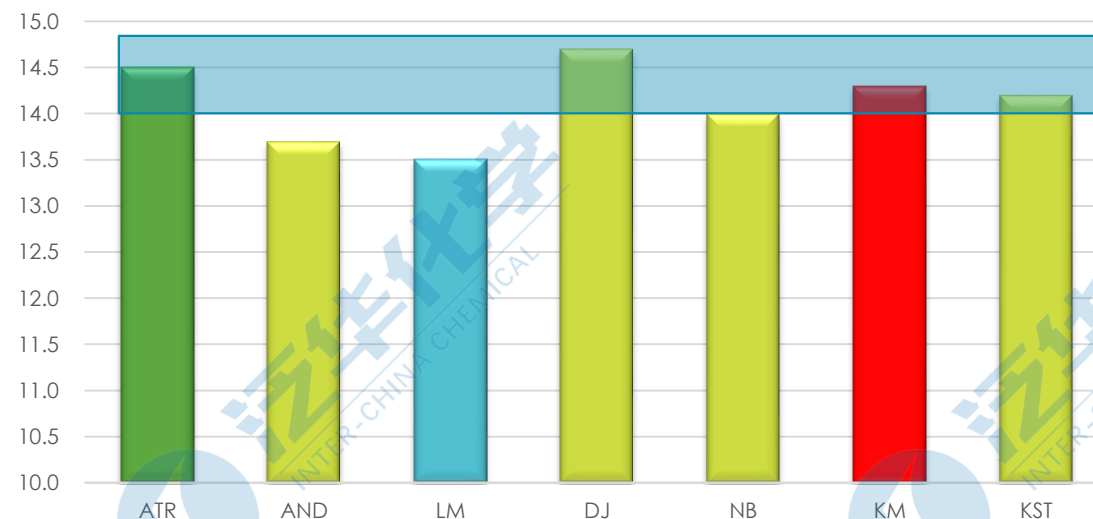
消色力
(以泛华标样作为标样)



炭黑着色底相

- 炭黑着色底相用来评估钛白粉产品的粒径大小和粒径分布对可见光的散射效果。
- 一般而言，涂料的PVC越高，与之适用的钛白粉的底相越黄，PVC越低，与之适用的钛白粉的底相应越蓝。
- 底相呈中性的钛白粉在涂料体系中具有最广泛的适用性，能有效满足客户的不同PVC白色涂料类型、调色漆等几乎所有的料。减少客户使用产品的种类，从而减少客户的库存，提高仓库效率。

炭黑着色底相
(在含增塑剂的塑料PVC树脂中测定)



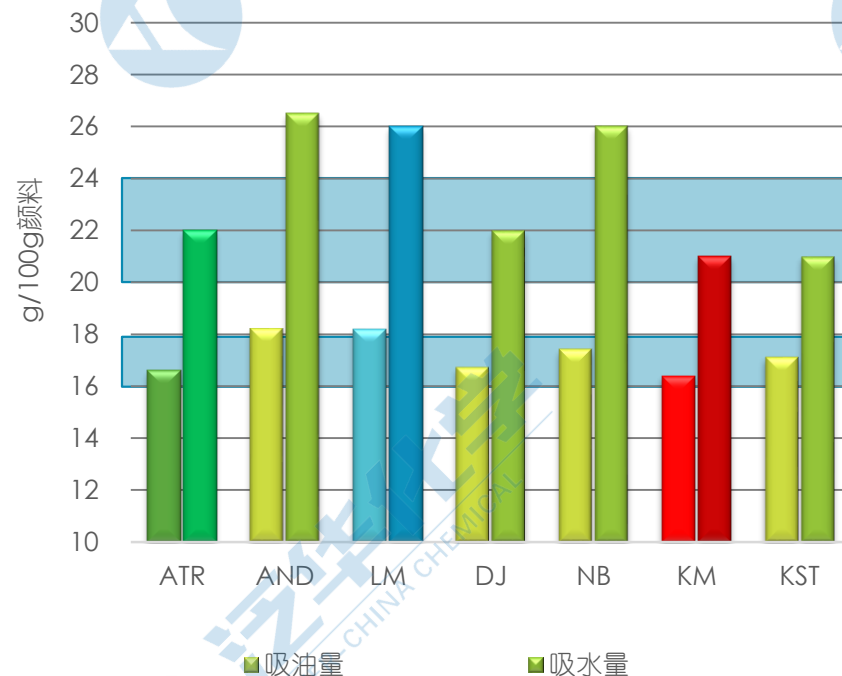


钛白粉评价-吸油量/吸水量

吸油量和吸水量

- 吸油量按照GB/T 5211.15-2014检测。
- 吸油量和吸水量是钛白粉表面处理状况、粒径分布的综合反映。
- 吸油量低的钛白粉能帮助涂料获得更低的粘度和减少助剂的消耗，涂料配方更轻松。
- 吸水量低的钛白粉在水性涂料尤其是水性工业漆中获得更低的粘度和显著减少助剂的消耗，帮助水性涂料达到更低的VOC。
- 好的硅铝包膜的钛白粉，吸油量达到甚至超过了大多数锆铝包膜的产品。
- 硅铝包膜的钛白粉，更易获得低吸水量。

吸油量（按照GB/T 5211.15-2014检测）
吸水量（使用加入0.4%的六偏磷酸钠水溶液检测）



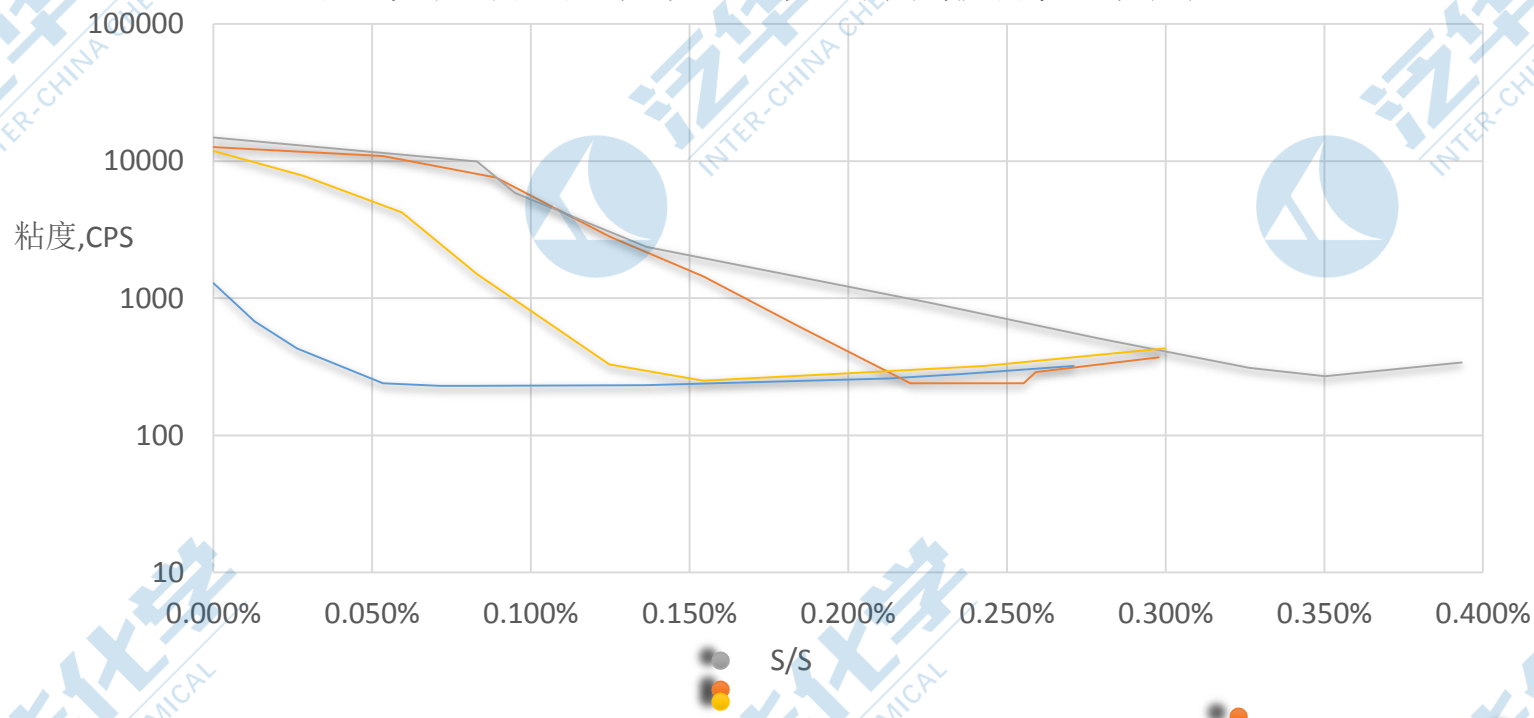


钛白粉评价-分散剂需求

低吸油量/吸水量和极低的分散剂需求量：

- 高颜料装载量：可以达到超过一般产品的研磨分散颜料装载量的20%以上的分散浓度，提高研磨分散设备的产能，并在大多数情况下无需进行砂磨。
- 减少助剂用量：在涂料中可以有效降低有VOC风险的润湿分散剂等助剂的用量并能达到良好的分散效果。
- 低分散剂需求量可帮助涂料达到高固含量，减少涂装次数，提高涂装效率，减少涂料浪费。

在水性体系中钛白粉对分散剂的需求



● 试验组分：钛白粉（固含量：67.3%）、水、分散剂（固含量：40%）；

● 测试条件：仪器：LVDV-S，4号转子，20rpm。

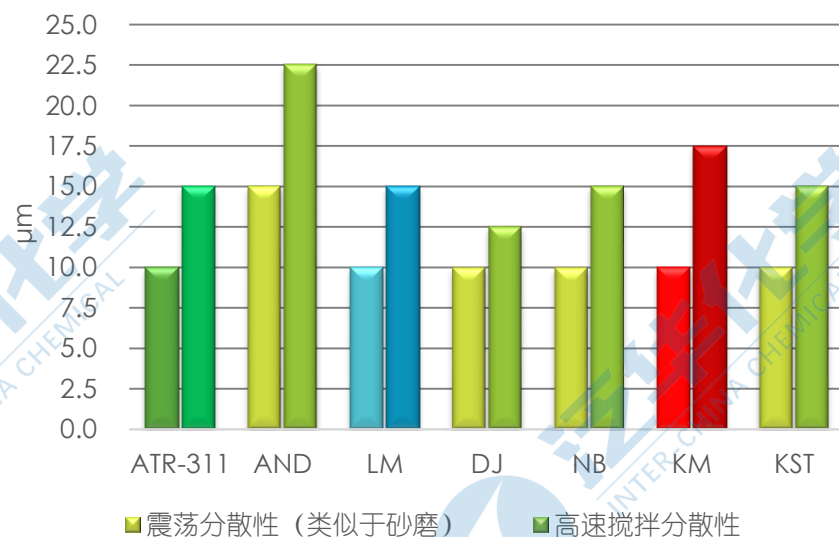


钛白粉评价-分散性

溶剂型醇酸树脂中的分散性

- 震荡分散性按照GB/T 21868.2-2008检测。
- 高速搅拌分散性按照GB/T 21868.3-2008检测，分散浓度为70%，搅拌切线速度为10.5m/s，分散时间为10min。
- 分散性是最为关键的应用指标，是客户能否使用的首要指标，同时也是重要的经济指标。

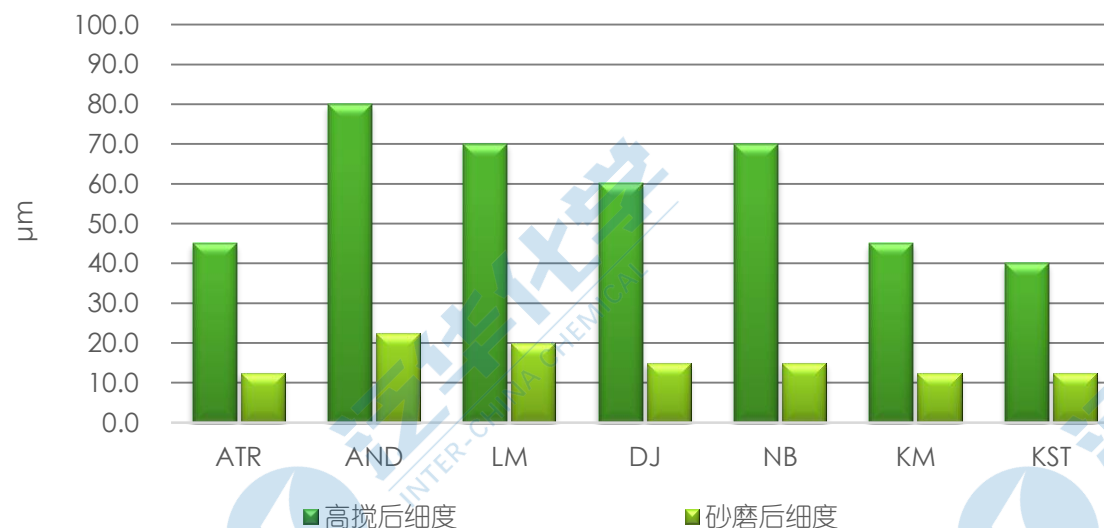
醇酸树脂中的分散性 (调节至40%浓度检测)



水性工业涂料中的分散性

- 组分：水、羟基丙烯酸树脂分散体、钛白粉、润湿剂、分散剂和消泡剂
- 钛白粉含量32%
- 高速搅拌10min，检测刮板细度
- 砂磨5min，检测刮板细度。

水性体系分散性 (先高速搅拌10min，然后砂磨5min检测)





钛白粉评价-遮盖力

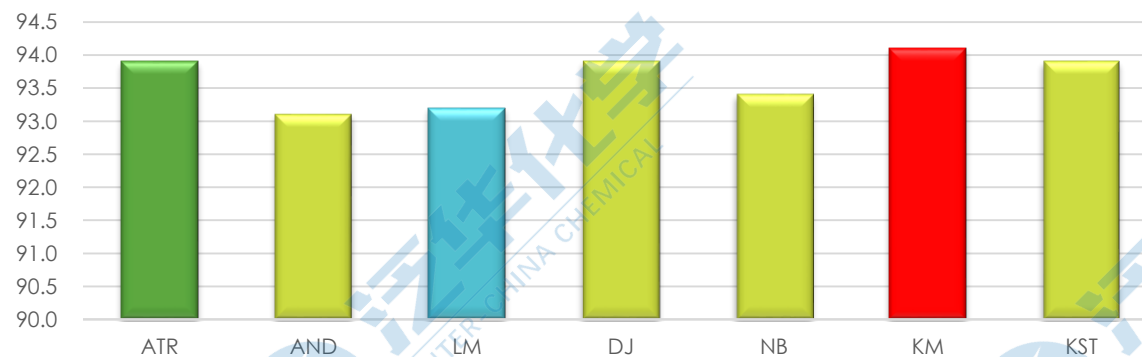
遮盖力

- 在涂料中的遮盖力取决于钛白粉的粒径分布和分散性，一般而言，不同颜料体积浓度的涂料体系，钛白粉的遮盖力表现差异很大。
- 优异的遮盖力：用于涂料中可以节省10%以上的用量达到同样的不透明度；钛白粉用量少，减少资源消耗、减少污染物排放；

举例：在双组份水性工业涂料中的检测

- 组分：水、羟基丙烯酸树脂分散体、钛白粉、润湿剂、分散剂和消泡剂、钛白粉含量32%、分散研磨至刮板细度小于15 μ m；
- 加入流变助剂、助溶剂、固化剂，制成成品水性工业漆；
- 制膜，自然干燥成膜，检测颜色、光泽和遮盖力。

双组份水性工业漆中的遮盖力
(PVC=15.6%，干膜厚度19 μ m)



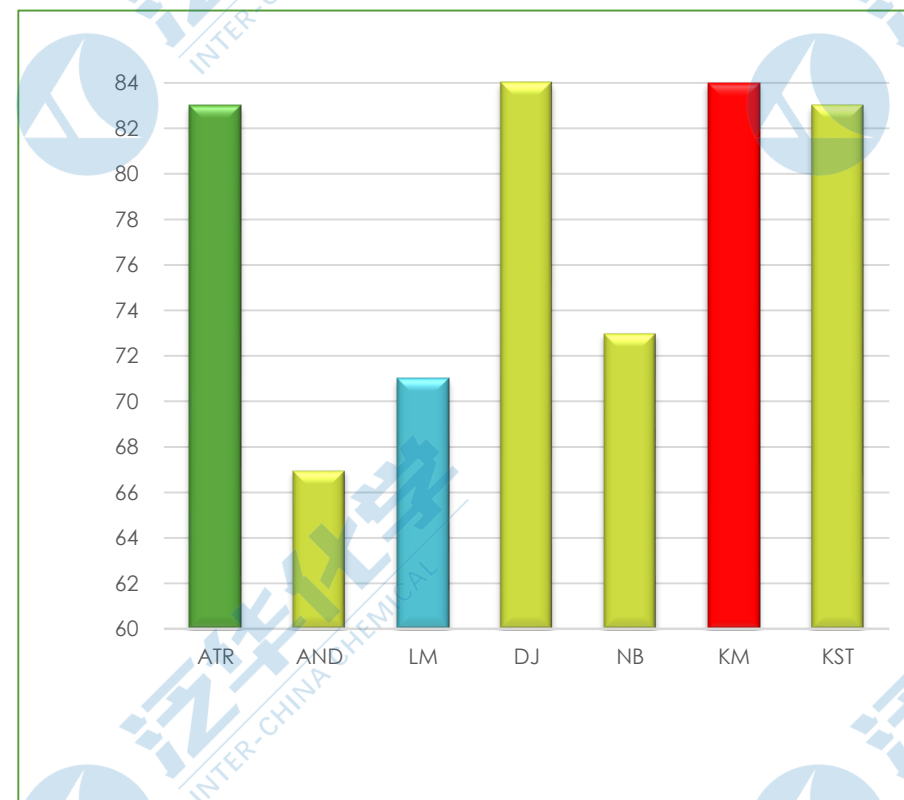


钛白粉评价-光泽

■ 光泽

- 光泽是树脂本身的性能指标，钛白粉的粒径分布、粗粒子含量和分散性等对光泽会产生极其重要的影响。一般而言，钛白粉分散在涂料中，分散后形成的粒径大于0.5 μ m的粒子含量显著影响了光泽。
- 采用硅铝包膜的产品，通常会降低降低溶剂体系中的分散性和光泽，如通过优化表面处理过程中的研磨分散、粉碎等工艺和采用优秀且易于控制的致密硅表面包膜工艺，可以确保产品在高光泽涂料中的使用要求，达到优秀的光泽度。

水性双组份工业漆中的光泽 (制膜在玻璃板上检测)





钛白粉评价-耐候性

耐候性的检测方法

■ 日光曝晒

一般最短需要12个月。

■ 人工加速老化

模拟自然条件，老化试验最快也要1-2个月时间，无法满足生产控制及产品研发需要。

■ 酸溶率的测定

参考杜邦公司的专利《钛白粉酸溶解度》，利用二氧化钛能溶解在热的浓硫酸而致密无定形二氧化硅不溶于热的浓硫酸的原理来评价致密硅包膜的包覆效率和致密程度的科学、可行和快速的检测方法。

■ 一般而言，在175℃的热浓硫酸酸溶1h，其酸溶率低于10%即可定义为致密硅包膜产品（参见著名超耐候级别产品Tiona 696的产品资料）。

■ 酸溶率综合反映了包覆过程中粒子的分散状态（理想状况是单个粒子得到包覆）和包覆层的致密程度。

■ 硅铝包膜的产品，酸溶率低，在客户使用中必然能获得优秀耐候性。

好的耐候性产品，可以使涂料寿命延长，减少涂料消耗和涂装成本。



水性绿色涂料中钛白粉的重要性

在水性绿色涂料中，钛白粉是最主要的颜料之一、在白色和浅色水性涂料中做为最基础的粉体组分、是遮盖力/消色力的主要贡献者，同时合适的钛白粉能够帮助下游用户实现高生产效率、低能耗和减少VOC排放！

水性绿色涂料中钛白粉的选择

致力钛白科技进步，提升人类生活品质

Improve the progress of TiO₂ technology and lift the quality of human life



感谢聆听!