

一文读懂钛白粉性能在涂料中的应用

一、前言

钛白粉是一种无机白色颜料，主要成分为二氧化钛，按晶体形态可分为板钛矿、锐钛及金红石三种类型。由于具有折射率高、消色力强、白度高、无毒和稳定性好等优点，钛白粉被广泛应用于涂料、塑料、造纸及油墨等行业，其中用量最大的为涂料行业，约占 60%。

不论溶剂型还是水性涂料，若使用了钛白粉，其作用不仅仅是遮盖和装饰，更重要的作用是改善涂料的物化性能，增强化学稳定性，以至提高遮盖力、消色力、防腐性、耐光、耐候性，增强漆膜的机械强度和附着力，防止裂纹，防止紫外线和水分的透过，从而推迟老化，延长漆膜寿命。同时还可节省用料和增多品种。

二、钛白粉的粒径对涂料遮盖力的影响

钛白粉颗粒形状及大小的不同，对光线的散射程度大不相同，是影响钛白粉遮盖力的关键因素。研究表明，在相同条件下，当钛白粉粒径为 160~350nm 时，即粒径约为可见光波长的 0.4~0.5 倍时，其对光线有较强的散射能力，在应用中将直接影响涂料的遮盖力。

在涂料体系中，若成膜物质不足够完全包覆钛白粉颗粒，则会使钛白粉颗粒之间相互接触、团聚，在某种程度上相当于钛白粉粒径增大，而使得涂料遮盖力下降。

三、钛白粉的分散性对涂料遮盖力的影响

在涂料领域中，粉体颗粒的分散程度在很大程度上决定着产品性能。涂料在生产时，钛白粉的分散要经过润湿、砂磨及分散过程。

钛白粉在涂料中呈稳定的悬浮状态会提高涂料的遮盖力，然而由于钛白粉有一定活性，使用的体系环境对其分散会有一定影响，容易出现絮凝、沉淀、悬浮等不良分散状态，所以分散程度的好坏也影响涂料的遮盖力。

四、分散剂的用量对涂料遮盖力的影响

钛白粉在分散时，由于其粒子相对填料较小，趋向于粒子凝聚，因此分散剂的选择和用量将会影响钛白粉分散性，同时影响着漆膜的遮盖力。有实验表明，颜填料的分散程度随分散剂用量的增加而提高，分散性提高使得颜填料粒径的分布范围缩小，粒径变小，从而漆膜的遮盖力提高。

五、涂料用钛白粉的可持续发展途径

钛白粉作为一种高效的光散射颜料，为涂膜提供了优异的白度和遮盖力。随着汽车工业、建筑业以及水性涂料市场的迅速崛起，钛白粉的总体需求量也日益剧增。

由此带来的资源、能耗以及环境等制约问题也越来越突出。提高钛白粉产业的可持续发展能力迫在眉睫。

除了需要推进钛白粉生产新工艺及新技术的发展外，涂料生产商也需要积极探索如何提高钛白粉的使用效率，或者寻求新的替代物，以降低钛白粉的用量。

1、提高钛白粉使用效率

在实际应用中，钛白粉的团聚或者絮凝现象导致即使在钛白粉含量较高的情况下，也无法获得理想的遮盖。因此，提高钛白粉的光散射效率成为研究的热点话题。Michael 结合蒙特卡罗模拟方法阐述了在涂料配方中采用细填料等体积取代粗填料时，钛白粉粒子间将获得更多的空间阻隔，从而有效的提高涂膜的遮盖力。

随着填料粒径的减小，钛白粉颜料被更好的阻隔开，提高了钛白粉的光散射效率。这意味着获得同样的遮盖力，钛白粉的使用量会减少。这种钛白粉的空间阻隔也被称为“颜料稀释”效应。然而，被稀释的钛白粉粒子也存在着重新聚集的可能性。2013 年，陶氏化学因成功开发 EVOQUE 预复合聚合物技术而赢得了美国总统绿色化学挑战奖。

普通涂料钛白粉粒子间距离过于亲近会发生光散射区域重叠，使得效率降低。而预复合聚合物在涂料中固定于钛白粉粒子表面，形成有效的空间阻隔，从而改进了涂料中钛白粉粒子的分布状况与光散射效率，提高了涂膜的遮盖力，并能够将涂料配方中钛白粉用量降低 20%，以更少的成本达到同样甚至更好的遮盖效果。

此外，预聚合复合物的添加还有助于改善涂料的耐沾污、耐腐蚀等性能。这项技术的应用能够显著的降低能源消耗。据第三方验证生命周期评估（LCA）结果表明，EVOQUE 预复合聚合物可以使涂料产品降低 22% 以上的碳排放量和 30% 的用水量。

1997 年，Virtanen 提出了一种钛白粉粒子预埋技术，以钛白粉粒子为核，外部包裹碳酸钙为壳，形成了核-壳结构的功能性颜料。

外层的碳酸钙为钛白粉粒子间提供了有效的空间阻隔，提高了光散射效率。碳足迹相比普通钛白粉低 70% 左右，可以实现钛白粉的部分取代。这种颜料已在 FP pigments 公司实现了商业化生产。同样，科幕公司开发出了一种表面处理的钛白粉 TS-6300。常规的表面处理往往是出于降低钛白粉的光催化活性以及提高分散性。而 TS-6300 中的高度处理化技术使得钛白粉粒子间产生了额外的阻

隔空间，减少了钛白粉之间的团聚效应，从而提升了光散射效率。并且，这种表面处理使得钛白粉粒子的吸油量提高，降低了 CPVC 的水平，使得在更低 PVC 的情况下能够利用涂膜中空气的存在提高光散射效率。

2、引入空气

涂膜中空气的存在可以降低树脂/空气混合物的折射率，从而与钛白粉颜料的折射率差值变大，提高了涂膜的光散射能力。在涂料中，通常有三类空隙有助于提高遮盖，即树脂内的空气、填料粒子内的空气以及树脂与颜料界面处的空气。对于树脂内空气提高遮盖的典型例子是 Kowalski 等在 1984 年首次开发出的中空聚合物微球，并被罗门哈斯公司商业化，名称为 ROPAQUE。

选用含羧酸基团的乳胶粒子与苯乙烯等硬单体等发生聚合反应，得到由高玻璃化转变温度 (T_g) 的聚合物硬壳包裹的乳胶粒子。然后升高体系温度至壳层的 T_g 之上，再利用碱中和并溶解核内的羧基使核膨胀，然后降温使壳发生定型，产生充满水的微球。在涂膜干燥的过程中，水透过聚合物的壳挥发，逐渐被空气所替代。为了比较中空聚合物对湿遮盖与干遮盖的影响，试验表明，只含有钛白粉的涂料具有较高的初始湿遮盖，并随着干燥时间的增加而逐渐下降，直至达到干遮盖的平稳状态。

同时含有钛白粉和中空聚合物的涂料具有相似的初始湿遮盖，然后在干燥过程中遮盖力逐渐下降，并在到达最低点后，得益于中空聚合物中水分的挥发，遮盖力又逐渐上升至平稳状态。

当涂料中降低钛白粉的含量，并搭配中空聚合物时，初始湿遮盖较差，但涂膜干燥后能够获得与仅含钛白粉的涂膜同样的干遮盖能力。因此，中空聚合物可以用来部分替代钛白粉，并且能够如超细填料一般作为有效的空间阻隔，提高钛白粉的效率。此外，中空聚合物还能改进涂膜的耐污渍、耐沾污、耐擦洗性能，以及提供优异的户外保色性。与中空聚合物类似，填料内部的空气也有助于涂膜的遮盖。欧米亚公司生产的微孔高岭土粒子截面处的聚焦粒子束图像，其结构中含有许多的微孔。这种含封闭微孔的高岭土是通过快速煅烧工艺制备而成的。在传统的高岭土煅烧工艺中，天然水合硅酸铝在 30min 里缓慢加热至 1000°C ，使得片状的粘土颗粒形成形状不规则的团聚体。而这种含封闭微孔的煅烧高岭土加热过程仅需数秒。天然硅酸铝中的羟基基团在温度达到 500°C 时发生解离，并以蒸汽的形式释放。由于加热速度过快，蒸汽来不及释放而使得粒子内压力增加而膨胀，最终形成了很多的微孔。粒子内的空隙体积占比约 20%，使得高岭土密度从原来的 2.60 降到 2.06。

微孔高岭土中封闭的空气完全抵御了液体涂料中树脂、溶剂或者水的渗透，因此这些空隙有助于同时提高涂料的湿遮盖以及干遮盖。并且在低于或者高于涂

料 CPVC 时均能够给涂膜提供高遮盖力，最高可节省 20%的钛白粉使用。

其中，在低于 CPVC 的配方中，设定初始点为钛白粉体积含量为 20%，且不含其他任何颜填料，然后分别以 5%PVC 的梯度增加三种对比物质，即 PVC 从 20% 逐渐升高至 45%，整个过程通过等体积替换树脂保持钛白粉的体积含量不变。可以看出，传统的煅烧高岭土对于涂膜遮盖力的作用极小，这是因为其折射率与树脂相差不大。而含有封闭气孔的两种物质，微孔高岭土和中空聚合物，极大地提高了涂膜的遮盖力。尽管两者对于涂膜遮盖力的贡献相似，但对于光泽的影响却不尽相同。微孔高岭土由于其表面的微粗糙结构具有哑光效应，而中空聚合物有利于提高涂膜的光泽。

在高于 CPVC 的配方中，起点为 75%PVC，其中包含 10%PVC 的钛白粉和 65%PVC 的平均粒径为 4 μ m 的碳酸钙。然后同样以 5%PVC 的梯度取代碳酸钙，并维持总的 PVC 和体积固含不变。

在 CPVC 之上时，微孔聚合物优于中空聚合物和传统煅烧高岭土。这是由于此时微孔高岭土粒子内部及外部的空隙同时作用的结果。并且由于微孔高岭土吸油量低于传统煅烧高岭土，对耐擦洗也不会造成不利的影响。另外，Nguyen 等通过自由基乳液聚合技术合成了聚合物与钛白粉的复合纳米夹心体。

在此结构中，钛白粉粒子首先通过水溶胀型的亲水型内层聚合物预埋，然后再包覆一层疏水型外层，最后在碱溶液中内部亲水型的聚合物层发生溶胀，形成了内含空气和钛白粉粒子的夹心结构。

这种结构通过 3 种方式提供遮盖：一是钛白粉粒子；二是空气；三是外层提供的空间阻隔。

综上所述，在涂料配方中，针对不同的性能要求，通过降低钛白粉的团聚提高其光散射效率，或者通过引入空气增加额外的光散射，均能够使得涂膜获得更好的遮盖力，实现钛白粉的部分取代，减少碳排放，提升钛白粉的可持续发展能力。

六、钛白粉的应用

钛白粉广泛用于涂料、塑料、橡胶、油墨、纸张、化纤、陶瓷、日化、医药、食品等行业。

涂料行业是钛白粉的最大用户，特别是金红石型钛白粉，大部分被涂料工业所消耗。用钛白粉制造的涂料，色彩鲜艳，遮盖力高，着色力强，用量省，品种多，对介质的稳定性可起到保护作用，并能增强漆膜的机械强度和附着力，防止裂纹，防止紫外线和水分透过，延长漆膜寿命。

塑料行业是第二大用户，在塑料中加入钛白粉，可以提高塑料制品的耐热性、耐光性、耐候性，使塑料制品的物理化学性能得到改善，增强制品的机械强度，延长使用寿命。

造纸行业是钛白粉第三大用户，作为纸张填料，主要用在高级纸张和薄型纸张中。在纸张中加入钛白粉，可使纸张具有较好的白度，光泽好，强度高，薄而光滑，印刷时不穿透，质量轻。造纸用钛白粉一般使用未经表面处理的锐钛型钛白粉，可以起到荧光增白剂的作用，增加纸张的白度。但层压纸要求使用经过表面处理的金红石型钛白粉，以满足耐光、耐热的要求。

钛白粉还是高级油墨中不可缺少的白色颜料。含有钛白粉的油墨耐久不变色，表面润湿性好，易于分散。油墨行业所用的钛白粉有金红石型，也有锐钛型。

纺织和化学纤维行业是钛白粉的另一个重要应用领域。化纤用钛白粉主要作为消光剂。由于锐钛型比金红型软，一般使用锐钛型。化纤用钛白粉一般不需表面处理，但某些特殊品种为了降低二氧化钛的光化学作用，避免纤维在二氧化钛光催化的作用下降解，需进行表面处理。

搪瓷行业是钛白粉的一个重要应用领域，搪瓷级钛白粉具有纯度高、白度好、颜色鲜、粒径均匀、很强的折射率和较高消色力，具有很强的乳浊度和不透明性，使涂搪后涂层薄、光滑和耐酸性强，在搪瓷制造工艺中能与其他材料混合均匀、不结块、易于熔制等优点。

陶瓷行业也是钛白粉的重要应用领域，陶瓷级钛白粉具有纯度高、粒度均匀、折射率高，有优良的耐高温性，在 1200℃ 高温条件下保持 1 小时不变灰的特性。不透明度高、涂层薄、重量轻，广泛应用于陶瓷、建筑、装饰等材料。

我国钛白粉工业始于 20 世纪 50 年代中期。随着钛白粉行业的不断发展越来越多的品牌被人类认识，数据显示，我国钛白粉总产能占世界的 30%，是世界最大的钛白粉生产国，2011 年全国钛白粉总产能为约 260 万吨。此外，我国也已成为世界最大的钛白粉消费国，1999-2011 年，我国钛白粉消费量从 24.8 万吨/年增长至 165 万吨/年，年复合增长率达 17.11%，远超 GDP 增速。

国内拥有钛白粉生产企业 50 多家，全国各地均有分布，其中大量中小企业集中在缺乏资源优势的东部地区。而我国钛矿资源主要集中于西南地区，整个行业还处于较为分散的发展时期。

我国已从过去以硫酸法锐钛型钛白粉为主，转变为金红石钛白粉为主，金红石钛白粉产能已超过 70%，而且这一比例还在提升中，但产品仍然集中在中低档次，高端钛白粉还靠大量进口，国内产品质量明显有优势的主要还是几家大的钛白粉企业。另外，氯化法钛白粉产品全国仅有 3 万吨，在 147 万吨总量中微不足道。

道，下一步有四五家企业拟发展氯化法钛白粉业务，规划产能达到 60 多万吨，所以这个时期是转变产品结构、提升我国技术水平、引进技术并消化承接的关键期。

七、结语

随着生态环境问题的日趋严重以及人们环保意识的增强，具有高污染高能耗的钛白粉产业面临着巨大的挑战与考验。钛白粉作为涂料中非常重要的白色颜料，提高其使用效率，降低使用量，开发新材料实现部分取代，是实现其可持续发展的必要举措。