

TiO₂ 的表面改性及其粉体流动性能评价方法的建立

陈佳琦¹, 陈建立², 张玉荣², 王永珊², 刘廷福³, 陈葵¹

(1. 华东理工大学 化工学院, 上海 200237; 2. 龙佰集团股份有限公司, 河南 焦作 454191;
3. 安东帕(上海)商贸有限公司, 上海 201103)

摘要: **目的** 建立基于粉体流动性能和颜料性能的 TiO₂ 综合性能评判方法, 指导表面改性工艺的优化, 获得兼具优异的流动性能与颜料性能的钛白粉产品。**方法** 以氯化法金红石型 TiO₂ 为基料, 依次进行 Zr/Al 无机包覆和有机包覆, 研究包覆关键参数对 TiO₂ 产品的流动性与颜料性能的影响。采用粉体流变仪进行 TiO₂ 粉体的压缩性、壁摩擦、剪切作用测试, 得到 Hausner 比、壁摩擦角、内摩擦角等表征流动性的特征指标参数; 采用 X 射线荧光衍射仪测定钛白粉的无机元素含量; 利用 X 射线衍射分析仪测定钛白粉基料的晶型; 采用激光粒度仪测定粉体的粒度及粒度分布; 通过扫描电子显微镜对粉体的表面形貌进行分析; 通过光泽、消色力、遮盖率等指标评价钛白粉的颜料性能。以主成分分析法综合上述特征参数评判 TiO₂ 综合性能。**结果** 对于 Zr/Al 无机包覆, 当铝的添加量为 2.0%~3.0% 时, 粉体具有较优的颜料性能和流动性能。对于有机包覆, 当 TMP 添加量为 0.4% 或 TME 添加量为 0.2% 时, 所得产品在保持良好颜料性能的同时具有较优的流动性能, 且生产成本相对较低。**结论** 对于同一基料的钛白粉 ($D_{50}=0.354\ \mu\text{m}$), Zr/Al 无机包覆中铝的添加量、有机包覆剂的种类及添加量均会对其表面性质产生影响, 从而造成流动性和颜料性能的差异。以本文选择的特征指标, 通过主成分分析法建立的 TiO₂ 粉体综合性能评判方法, 能够用于指导包覆工艺的优化。

关键词: 二氧化钛; 粉体流动性; 表面改性; 颜料性能; 主成分分析

中图分类号: TQ628.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)07-0325-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.030

Surface Modification and Establishment of Powder Flowability Evaluation Method of TiO₂

CHEN Jia-qi¹, CHEN Jian-li², ZHANG Yu-rong²,
WANG Yong-shan², LIU Ting-fu³, CHEN Kui¹

收稿日期: 2022-04-26; 修订日期: 2022-11-10

Received: 2022-04-26; Revised: 2022-11-10

作者简介: 陈佳琦 (1997—), 女, 硕士生, 主要研究方向为粉体表面改性及其流动性能研究。

Biography: CHEN Jia-qi (1997-), Female, Postgraduate, Research focus: surface modification and flowability of powder.

通讯作者: 陈葵 (1965—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为晶体形貌调控和工业结晶技术。

Corresponding author: CHEN Kui (1965-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: crystal morphology control and industrial crystallization technology.

通讯作者: 陈建立 (1976—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为钛、锆、锂产业链深度整合及新材料研发和工业化。

Corresponding author: CHEN Jian-li (1976-), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: deep integration of titanium, zirconium and lithium industry chain, development and industrialization of new materials.

引文格式: 陈佳琦, 陈建立, 张玉荣, 等. TiO₂ 的表面改性及其粉体流动性能评价方法的建立[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 325-335.

CHEN Jia-qi, CHEN Jian-li, ZHANG Yu-rong, et al. Surface Modification and Establishment of Powder Flowability Evaluation Method of TiO₂[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 325-335.

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Longbai Group Co., Ltd., Henan Jiaozuo 454191, China; 3. Anton Paar (Shanghai) Trading Co., Ltd., Shanghai 201103, China)

ABSTRACT: The flowability of TiO_2 powder directly affects its pigment properties and application in subsequent fields. Currently, most of TiO_2 products have the problem of poor flowability, which is manifested as bonding and agglomeration in blanking, packaging, transportation and subsequent application. The existing research on the flowability of powder mainly focuses on the flowability difference caused by particle size of micron powder such as food, medicine and pulverized coal, while there is little research on the flowability of submicron powder. To date, the research on the flowability of TiO_2 powder has not been reported by scholars in China or abroad. The work aims to establish a comprehensive performance evaluation method of TiO_2 based on powder flowability and pigment properties to guide the optimization of surface modification process and obtain titanium dioxide products with excellent flowability and pigment properties. The effects of the impact different surface properties on TiO_2 flowability and pigment properties were compared with those on TiO_2 of the same particle size and size distribution. With chloride rutile TiO_2 as the base material, Zr/Al inorganic coating and organic coating were carried out in sequence. The effects of key coating parameters on the flowability and pigment properties of coated TiO_2 products were investigated. By changing the alumina content (1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%, 5.0% in terms of TiO_2 mass) in Zr/Al inorganic coating, and maintaining the same organic coating conditions, the effect of inorganic coating on powder performance was explored. After the optimal inorganic coating was determined, the effect of organic coating on TiO_2 powder performance was explored by maintaining the same inorganic coating condition and coating TiO_2 samples with different additions of TMP and TME (0.0%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% based on the mass of TiO_2). The compressibility, wall friction and shear action of TiO_2 powder were tested by powder rheometer, and characteristic index parameters such as Hausner ratio, wall friction angle and internal friction angle were obtained to characterize flowability. The inorganic element content of TiO_2 was measured by X-ray fluorescence diffractometer, the crystal form of TiO_2 was determined by X-ray diffraction analyzer, the particle size and particle size distribution of powder were measured by laser particle size analyzer, and the surface morphology of powder was analyzed by scanning electron microscope. The pigment properties of TiO_2 were evaluated by gloss, tint strength and coverage. Based on the above parameters, principal component analysis method was used to evaluate the comprehensive performance of TiO_2 . The experiment results indicated that the inorganic coating had great effect on the pigment properties of TiO_2 powder, but small impact on its flowability. In contrast, the organic coating had great significance on the flowability of TiO_2 powder. For Zr/Al inorganic coating, hydrated alumina firstly formed a continuous dense coating layer on the surface of powder particles due to heterogeneous nucleation and then homogeneously nucleated to form a loose and flocculent Boehmite-type coating layer. When aluminum content was 2.0%-3.0%, the powder had better pigment properties and flowability. For organic surface modification, when TMP content was 0.4% or TME content was 0.2%, the product maintained good pigment properties and excellent flowability, while the production cost was relatively low. In conclusion, for TiO_2 with same base material ($D_{50}=0.354 \mu\text{m}$), the amount of aluminum added in Zr/Al inorganic coating and the type and amount of organic coating agent will affect the surface properties, resulting in the difference in flowability and pigment properties. With the characteristic indicators selected in this paper, the comprehensive performance evaluation method of TiO_2 powder established by principal component analysis can be used to guide the optimization of the coating process.

KEY WORDS: titanium dioxide; powder flowability; surface modification; pigment property; principal component analysis

作为一种被广泛应用的无机颜料, TiO_2 的分散性和流动特性对其后续应用性能产生巨大的影响。常用的流动性表征方法有休止角法、Hausner 指数法、Carr 指数法、剪切试验法等^[1-5], 表征的是粉体在某些特定条件下的流动能力, 并非粉体的固有特性。受粉体基本性质、环境及操作条件的影响, 粉体的流动性呈现出复杂的表象, 至今无法建立适用于大多数粉体产品的综合表征指标体系, 通常需要针对不同产品研究其流动性能的表征方法。

粉体流动性是一个新兴的研究领域, 已有的报道主要集中在食品、医药、煤粉等领域^[6-10]。Thakur 等^[11]采用内聚力、固结测试、粉体流动速率等指标表征蜂花粉的流动性。Lu 等^[12]采用 FT4 粉体流变仪, 通过测定 5 种不同粒径煤粉的内聚力、内摩擦角、拉伸强度, 得出平均粒径、细粉含量、料仓压力对粉体下料时流动特性的影响。这些研究多关注粉体粒径的变化对其流动性能的影响。

表面性质对粉体性能的影响可直接表现在下料、

包装、运输及后续应用中,工业上通过在 TiO₂ 表面包覆无机膜和有机膜的方法来改善其表面性质^[13]。在 TiO₂ 粉体表面包覆一层或多层铝、硅、锆、钛等无机氧化物膜,可以修饰其表面缺陷,降低表面自由能,减少颗粒间的凝聚^[14-18]。通过有机包覆,使有机物的官能团与粉体表面的羟基进行化学键合或物理吸附,提高 TiO₂ 的分散性^[19-20]。由此可见,研究 TiO₂ 表面结构变化而引起的流动性差异,建立评价方法,对于钛白粉的生产及应用具有重要意义。

现有文献中对于粉体流动性的研究主要是针对微米级粉体,聚焦于由粒径差异所带来的流动性差异,而对粒径分布较窄的亚微米级粉体的流动性研究较少,目前国内外学者对于 TiO₂ 粉体流动性的研究鲜有报道。本研究旨在揭示具有相同粒径及粒径分布范围的 TiO₂ 粒子,由于表面性质的差异所呈现的流动性能的变化及其对颜料性能的影响。单一的流动性表征方法,对于亚微米级的钛白粉的流动性并无较好的区分度。因此,确立和表征钛白粉流动性特征性能指标、揭示各关键指标的交互关系及其与钛白粉流动性能的内在联系,是本研究需要突破的关键技术问题所在。同时,对于钛白粉,其颜料性能是其应用的基础,表面改性不仅对钛白粉流动性能产生影响,也会影响其颜料性能。研究选择与涂料类 TiO₂ 流动性能和颜料性能相关的关键特征指标,通过主成分分析法^[21-26]建立综合表征指标体系,用于指导 TiO₂ 表面改性工艺的优化,以获得兼具优异的颜料性能与流动性能的 TiO₂ 产品,建立全面的钛白粉评价体系,提升钛白粉生产质量和应用性能。

1 试验

1.1 原料

选用河南某化工企业生产的氯化法钛白粉基料为原料,其元素组成及粒径见表 1。XRD 测试结果如图 1 所示,表明所用钛白粉为金红石型。

粒度分布 β_{PSD} 的计算公式为:

$$\beta_{\text{PSD}} = \sqrt{\frac{D_{87}}{D_{13}}} \quad (1)$$

式中: D_{13} 和 D_{87} 分别表示样品的累计粒分布数达到 13% 和 87% 时所对应的粒径。

1.2 表面改性工艺

1.2.1 无机包覆改性

将钛白粉料浆置于反应釜中,调节合适的搅拌速

表 1 氯化法二氧化钛基料的物性参数
Tab.1 Physical parameters of base material
of chlorinated TiO₂

TiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	ZrO ₂ /%	D ₅₀ /μm	PSD
96.049	1.182	0.007	0.354	1.52

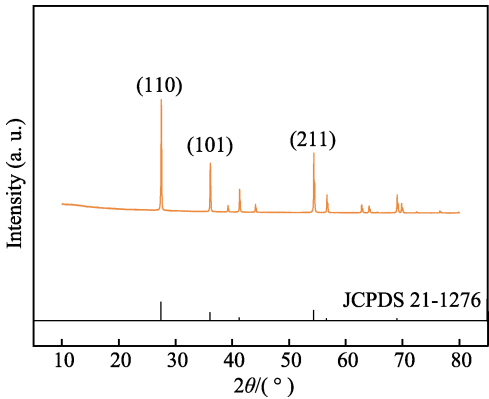
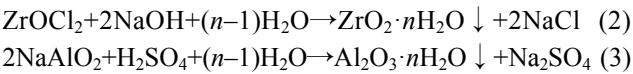


图 1 氯化法钛白粉初始浆料的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of initial size of chlorinated TiO₂

度及水浴温度,以 (NaPO₃)₆ 为分散剂,以 ZrOCl₂ 进行锆包覆,以 NaAlO₂ 和 H₂SO₄ 并流进行铝包覆,经陈化、抽滤、洗涤、干燥、粉碎后即得钛白粉锆铝包覆产品。涉及到的反应原理为:



1.2.2 有机包覆改性

取干燥后的无机包覆样品,用高速多功能粉碎机粉碎后加入一定量的有机包覆剂粉碎 2 min,进行有机物包覆;将包覆后的粉体烘干,继续粉碎 30 s,即得到经实验室有机包覆的钛白粉样品。

本研究中采用多元醇类三羟甲基丙烷 (TMP, 分子式 C₆H₁₄O₃, 相对分子质量 134.17) 和三羟甲基乙烷 (TME, 分子式 C₅H₁₂O₃, 相对分子质量 120.15) 进行有机包覆。由于 TME 分子和 TMP 分子均具有 3 个羟基 (如图 2 所示),部分羟基可以与钛白粉颗粒表面的羟基进行化学吸附、其余的通过物理吸附从而沉积在钛白粉表面,降低粉体表面的极性。同时位于分子结构中另一侧的基团朝向颗粒的外表面,可以提高钛白粉在应用体系中的相容性,改善钛白粉的分散性。包覆剂自身的链长、结构及沸点等均会影响后续的性能,根据应用体系的不同,两者包覆后产品的性能表现也存在一定差异^[27-28]。

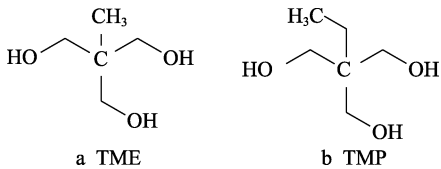


图 2 多元醇类包覆剂结构
Fig.2 Structure of polyol coating agent

1.3 表征方法

1.3.1 基础物性参数表征

采用荷兰帕纳科公司的 Axios Max 型 X 射线荧

光衍射仪测定钛白粉的无机元素含量。采用马尔文帕纳科公司的 X'pert Poeder 型 X 射线衍射分析仪测定钛白粉的晶型。采用 JEOL 日本电子株式会社的 JSM-6390A 型扫描电镜观测钛白粉颗粒的表面形貌。采用英国马尔文公司的 MS 3000 型激光粒度分析仪测定钛白粉的粒度及粒度分布。

1.3.2 粉体流动性表征

采用奥地利安东帕有限公司的 MCR102 型粉体流变仪,测定粉体的压缩性、壁摩擦角、内摩擦角等相关参数,重复 3 次。其中表示压缩性的参数为 Hausner 比 (γ_{HR}),公式为:

$$\gamma_{HR} = \frac{\rho_T}{\rho_B} \quad (4)$$

式中: ρ_B 表示未受正应力作用时的样品堆积密度; ρ_T 表示在一定正应力作用下的样品堆积密度。

1.3.3 颜料应用性能表征

采用德国 BYK-Gardner GmbH 公司的 AG4446 型三角度光泽仪测试钛白粉的光泽度。采用美国爱色丽 964 型色差计测定遮盖率及消色力。每项测试均重复 3 次。

1.4 主成分分析法

主成分分析法是一种多元统计分析方法,旨在利用降维的思想,将多个指标转化为少数几个综合指标。本研究在经过近千次的样品数据统计对比后,确定了钛白粉流动性能及颜料性能表征指标,采用主成分分析法对各参数进行权重匹配,达到对粉体性能的客观评价结果。通过 SPSS26.0 软件进行数据处理,计算性能综合得分。具体步骤如下:输入各样品性能参数,将原始数据正向化、标准化,消除量纲的影响;计算变量之间的相关系数矩阵,得到特征值和特征向量;确定主成分及综合得分公式,计算各样品的综合得分。根据本文数据,求解得到各主成分得分的表达式见式(5) — (7)。

$$Y_1 = 0.481ZX_1 - 0.048ZX_2 + 0.574ZX_3 \quad (5)$$

$$Y_2 = 0.563ZX_4 + 0.374ZX_5 + 0.399ZX_6 \quad (6)$$

$$Y = 0.212ZX_1 + 0.066ZX_2 + 0.082ZX_3 + 0.181ZX_4 + 0.399ZX_5 + 0.335ZX_6 \quad (7)$$

式中: Y_1 、 Y_2 、 Y 分别为钛白粉的流动性能、颜

料性能、综合性能得分; X_1 — X_6 分别为钛白粉的正向化 γ_{HR} (正向化即在原先数值加上负号)、正向化壁摩擦角、正向化内摩擦角、光泽、遮盖率、消色力; ZX_1 — ZX_6 表示经 SPSS 标准化后的数据。

2 结果与讨论

2.1 Zr/Al 无机包覆中 Al_2O_3 添加量对钛白粉性能的影响

2.1.1 粒径及形貌

在 TiO_2 表面包覆铝复合膜层,具体方法是保持相同的铝含量,改变以二氧化钛粉体质量计的铝添加量进行无机包覆,然后保持相同条件进行有机包覆,测定各样品的物性参数,结果见表 2 和图 3。从表 2 和图 3 可知,随着铝包覆量的增加,膜层厚度逐渐增大,钛白粉粒度及粒度分布逐渐增大;松装密度呈减小趋势,这是由于 Al_2O_3 的密度小于 TiO_2 ,且实验室包覆的铝膜为疏松絮状膜,因此包覆量越多密度越小。通过 SEM 图发现,随着铝添加量的增加,颗粒表面逐渐粗糙,当添加量过高时颗粒出现明显的团聚现象。

2.1.2 流动性表征

罗聪等^[29]认为静力学表征技术能更有效地区分流动性较好的粉体之间的差异,而对于黏性粉体通过剪切测试易获得更全面的特性表征。本试验在对众多样本的休止角、Hausner 比、壁摩擦角、内摩擦角、流动系数、内聚强度、固结流动能等数据统计对比后,选择 Hausner 比、壁摩擦角、内摩擦角作为钛白粉流动性特征参数,并建立相应的评价方法。不同铝包覆

表 2 Zr/Al 无机包覆中不同铝添加量下的钛白粉物性
Tab.2 Physical parameters of TiO_2 with different aluminum contents in Zr/Al inorganic coating

$\omega_{Al_2O_3}/wt. \%$	$D_{50}/\mu m$	PSD	Apparent density/($g \cdot cm^{-3}$)
1.0	0.346	1.52	0.69
2.0	0.358	1.61	0.64
3.0	0.372	1.71	0.60
4.0	0.379	1.78	0.57
5.0	0.382	1.98	0.55

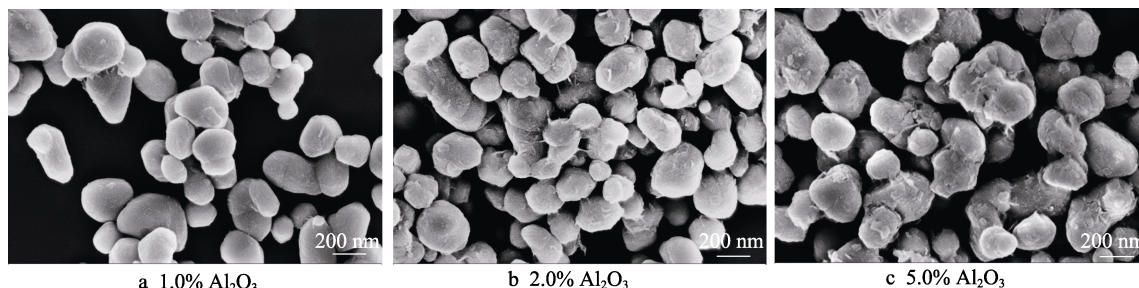


图 3 不同 Al_2O_3 添加量钛白粉 SEM 图
Fig.3 SEM images of TiO_2 with different Al_2O_3 contents

量下获得的 TiO_2 的堆积密度、Hausner 比、壁摩擦角、内摩擦角如图 4a—d 所示。

由图 4a 可知, 同一样品, 随着正应力的增加, 堆积密度逐渐增大; 同一正应力下, 随着铝添加量的增加, 粉体的堆积密度逐渐降低。图 4b 表明, 同一样品, 随着正应力的增加, Hausner 比逐渐增大; 同一正应力下, 随着铝添加量的增加, 粉体的 Hausner 比逐渐增大, 颗粒间的空隙减小, 可压缩性、团聚性增大, 流动性变差。图 4c 反映出, 粉体与壁面的摩擦力随着铝添加量的增加而减小, 在实际生产中使粉体顺利下料所需的料仓倾斜角降低。图 4d 数据显示, 随着铝包覆量的增加, 内摩擦角先减小后增大, 在 2.0% 时粉体颗粒间的内聚力相对较小。这是由于铝含量的增加使得包覆膜层疏松, 空隙变大, 互相间的啮合力、吸引力减小, 同时氧化铝自身均相成核使得 TiO_2 颗粒粘连, 颗粒表面粗糙, 摩擦力变大。

采用 SPSS 主成分分析法, 评判 Zr/Al 无机包覆中不同 Al_2O_3 添加量下 TiO_2 的流动性能, 结果如图 5 所示。在 Zr/Al 无机包覆中, 随着铝添加量的增加, 二氧化钛粉体流动性呈先增后减趋势, 当添加量为 2.0% 时, 粉体流动性相对较好。

2.1.3 颜料性能表征

钛白粉的光泽、遮盖力、消色力、白度、亮度、色相等都是其应用所需考虑的重要性能指标参数, 实际生产中根据下游厂商的需求侧重不同的性能提升。光泽度体现了物质对光线的反射能力, 反射能力越强, 光泽度越高^[30-31], 二氧化钛具有很高的光泽度, 可达到标准氧化镁的 96%~98%。遮盖力指每克颜料所能遮盖的面积, 反映其不透明度, 众多白色颜料中钛白粉的遮盖力最为突出^[32-33]。钛白粉遮盖力受折射率、晶型、粒径及粒径分布、分散性等因素的影响。消色力指白色颜料使其他颜色颜料变浅的能力, 与光的吸收和散射相关^[34]。由于金红石型钛白粉的折射率高于锐钛型产品, 因此前者的消色力较优。

本研究根据下游用户对涂料类钛白粉的应用需求及相关参数筛选, 确定以光泽、消色力、遮盖率来描述钛白粉的颜料性能。不同铝包覆量下获得的钛白粉的光泽、消色力、遮盖率如图 6a—c 所示。

图 6a 表明, 随着铝包覆量的增加, 光泽呈现先增加(平稳)后下降趋势, 在 1.0%~2.0% 的氧化铝添加量时性能较好。这是由于 TiO_2 成膜后的光泽主要受粒径和分散性的影响, 包覆量的增加使得粒度及粒

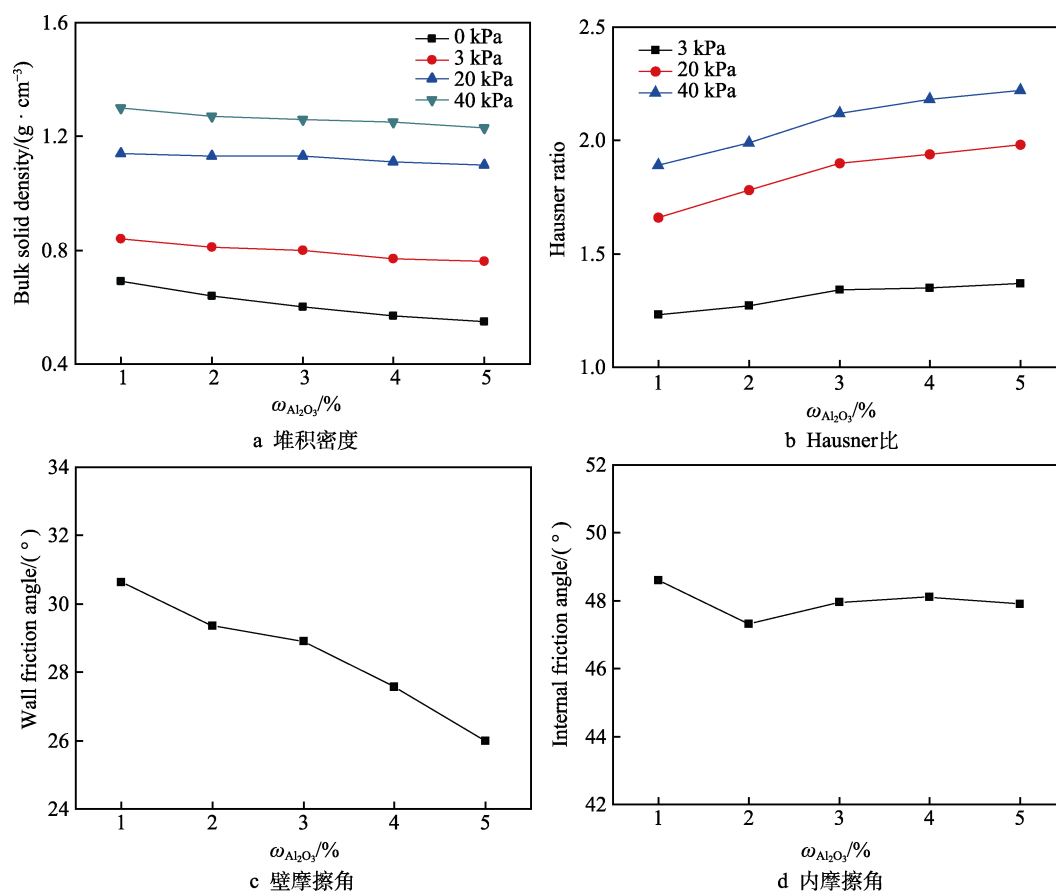


图 4 不同无机包覆条件下的钛白粉流动性参数

Fig.4 Flowability parameters of TiO_2 under different inorganic coating conditions: a) bulk solid density; b) Hausner ratio; c) wall friction angle; d) internal friction angle

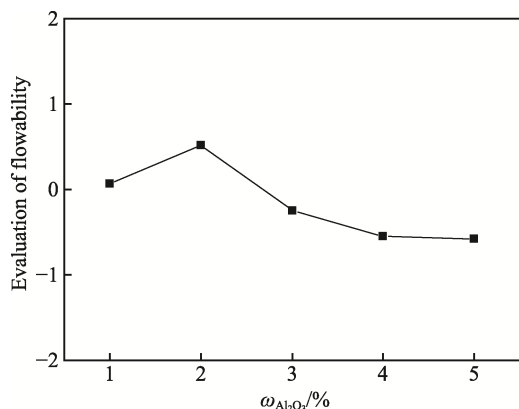


图5 Zr/Al无机包覆中 Al_2O_3 添加量对钛白粉流动性影响

Fig.5 Effect of Al_2O_3 content in Zr/Al inorganic coating on the flowability of TiO_2

度分布逐渐增加,色调发暗光泽降低。图6b显示,消色力随铝添加量的增加呈现先增后减的趋势,在2.0%添加量时性能较好。图6c中遮盖率随包覆量的增加变化不大。

根据SPSS主成分分析,评判 TiO_2 的颜料性能,结果如图7所示。在Zr/Al无机包覆中,随着铝添加

量的增加, TiO_2 粉体颜料性能呈先增后减趋势,当添加量为2.0%~3.0%时,粉体颜料性能较好。

2.1.4 综合性能

采用主成分分析法,综合粉体流动性能和颜料应用性能,得出 TiO_2 的综合性能随铝包覆量变化的关系如图8所示。结合二氧化钛表面形貌(图3)可认为, Al^{3+} 水解产生的一次粒子首先在钛白粉颗粒表面异相成核生成连续致密包覆层,后均相成核生成疏松絮状的伯姆石型包覆层,从而达到提高粉体性能的目的^[16]。当铝添加量为2.0%~3.0%时, TiO_2 粉体的综合性能较优。

2.2 有机包覆剂种类及添加量对钛白粉性能的影响

2.2.1 粒径及形貌

采用相同的条件对同一 TiO_2 基料进行无机包覆,然后分别采用TMP和TME进行有机包覆,得到以二氧化钛粉体质量计的TMP和TME添加量为0.0%、0.2%、以看出,各添加量下的粉体样品的粒度及粒度分布差异较小,表明本试验采用的包覆工艺方法未造

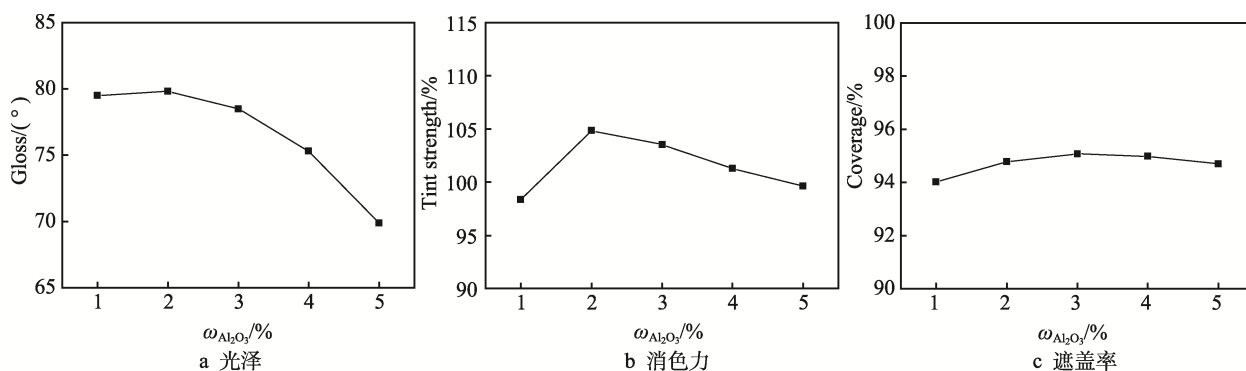


图6 不同无机包覆条件下的钛白粉颜料性能

Fig.6 Pigment properties of TiO_2 under different inorganic coating conditions: a) gloss; b) tint strength; c) coverage

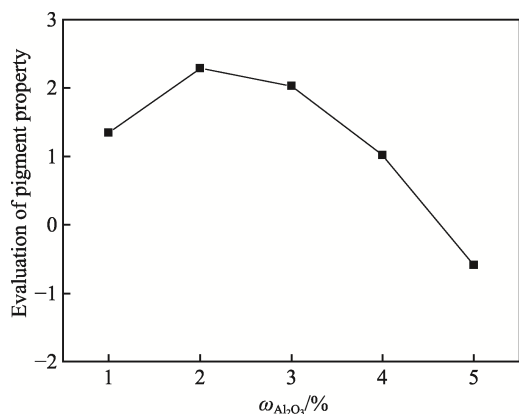


图7 Zr/Al无机包覆中 Al_2O_3 添加量对钛白粉颜料性能的影响

Fig.7 Effect of Al_2O_3 content in Zr/Al inorganic coating on the pigment properties of TiO_2

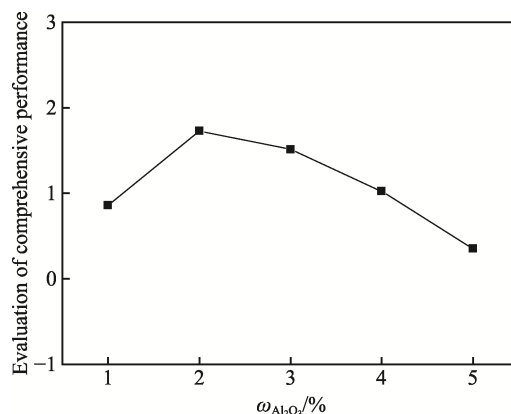


图8 Zr/Al无机包覆中 Al_2O_3 添加量对钛白粉综合性能的影响

Fig.8 Effect of Al_2O_3 content in Zr/Al inorganic coating on the comprehensive performance of TiO_2

成粒子 0.4%、0.6%、0.8%、1.0%的 TiO₂ 样品。通过表 3 可团聚。通过图 9 发现, 包覆后的粒子表面较光滑, 也表明包覆剂较均匀地分布在钛白粉颗粒表面; 当 TME 添加量为 1.0%时, 少量粒子间出现包覆剂的黏连。

表 3 不同有机包覆条件下的钛白粉粒度及粒度分布
Tab.3 Particle size and particle size distribution of TiO₂ under different organic coating conditions

Type of organic coating agent	$\omega/\text{wt.}\%$	$D_{50}/\mu\text{m}$	PSD
TMP	0.0	0.355	1.64
	0.2	0.358	1.64
	0.4	0.357	1.64
	0.6	0.356	1.63
	0.8	0.353	1.63
	1.0	0.354	1.64
TME	0.2	0.367	1.69
	0.4	0.369	1.69
	0.6	0.366	1.69
	0.8	0.359	1.66
	1.0	0.357	1.64

2.2.2 流动性表征

不同 TMP 和 TME 添加量下钛白粉的堆积密度、Hausner 比、壁摩擦角及内摩擦角分别如图 10a—d 所示。

由图 10a 和图 10b 可得: 各钛白粉产品的松装密度差别不大; 同一钛白粉的堆积密度和 Hausner 比随正应力的增大而增大; 在同一正应力作用下, 随着有机包覆剂添加量的增加, 堆积密度和 Hausner 比均呈现先增大后减小的趋势。对于 TMP 包覆改性的样品, 添加量为 0.4%~0.8%时堆积密度较大, 添加量为 0.6%~0.8%时 Hausner 比较大; 对于 TME 包覆改性的样品, 添加量为 0.4%~0.6%时堆积密度较大, 添加量为 0.6%时 Hausner 比较大。

图 10c 的壁摩擦角表明: 加入有机包覆剂后的产品壁摩擦角整体上小于未包覆样品; 随着包覆剂添加量的增大, 两种包覆剂改性后样品的壁摩擦角均表现

出增大的趋势。这是由于有机包覆剂的端羟基与钛白粉颗粒表面的极性基团进行氢键吸附, 降低了颗粒间的范德华力, 使粉体不易团聚。继续增大包覆剂用量, 钛白粉流动性变化不大, 因为此时钛白粉颗粒表面已达到单分子层全部覆盖甚至产生了包覆剂在钛白粉表面形成自身堆积。在包覆剂添加量为 0.2%~0.4% 时, 各样品的壁摩擦角较小, 流动性较好。由图 10d 可知, 随着包覆量的增加, 内摩擦角均先增大后减小。对于 TMP 系列, 添加量为 0.8%时内摩擦角最大, 添加量为 0.2%时较小。对于 TME 系列, 添加量为 0.6% 时相对较大, 添加量为 0.2%、1.0%时较小。

根据 SPSS 主成分分析, 评判 TiO₂ 的流动性能, 结果如图 11 所示。随着有机包覆剂添加量的增加, 粉体流动性均呈先减小后增大的趋势。这是由于, 有机包覆剂的极性基团可与无机包膜后钛白粉表面的羟基进行化学键合形成水^[35], 部分以结合水的形式存在, 随着有机包覆剂添加量的增加, 湿含量增加, 粉体流动性变差^[36]。在有机包覆剂达到一定添加量后, 结合图 10a 和图 10b 可以发现, 此时粉体间的空隙变大, 可压缩性变小, 颗粒间受到斥力大于引力的作用, 流动性逐渐变好。对于 TMP 系列, 添加量为 0.2%时流动性较优。对于 TME 系列, 添加量为 0.2%、1.0% 时流动性较优。

2.2.3 颜料性能表征

不同有机包覆剂种类及添加量下各包膜 TiO₂ 样品的光泽度、消色力、遮盖率如图 12a—c 所示。

由图 12a 和图 12b 可得: 加入有机包覆剂后钛白粉的光泽和消色力均增加。对于 TMP 系列, 随着添加量的增加, 钛白粉光泽和消色力均先增大后减小, 添加量为 0.8%时光泽最佳, 添加量为 0.6%时消色力最佳。对于 TME 系列, 随着添加量的增加, 光泽和消色力均差别不大。整体而言, 除添加量为 0.2%外, TMP 包膜样品的光泽和消色力均优于 TME 包膜样品。图 12c 表明不同有机包覆剂种类及添加量对各样品的遮盖率无明显影响。

采用 SPSS 主成分分析法, 评判包覆后 TiO₂ 的颜料性能, 结果如图 13 所示。对于 TMP 系列, 添加量为 0.4%~1.0%时颜料性能较优。对于 TME 系列, 加

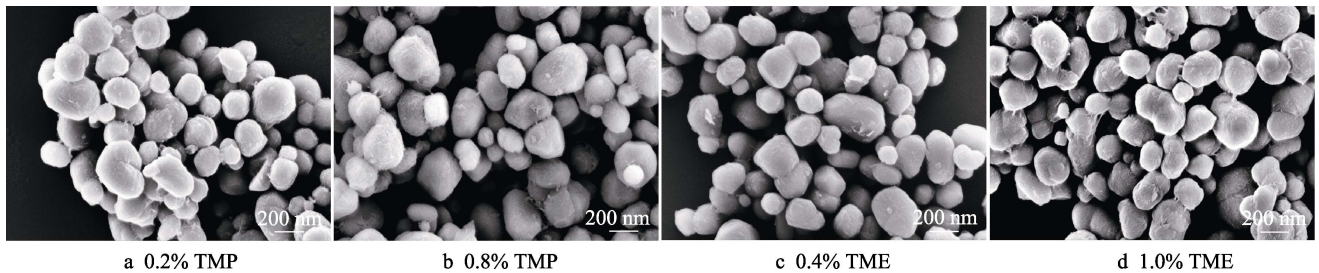


图 9 不同有机包覆条件下的钛白粉 SEM 图
Fig.9 SEM images of TiO₂ under different organic coating conditions

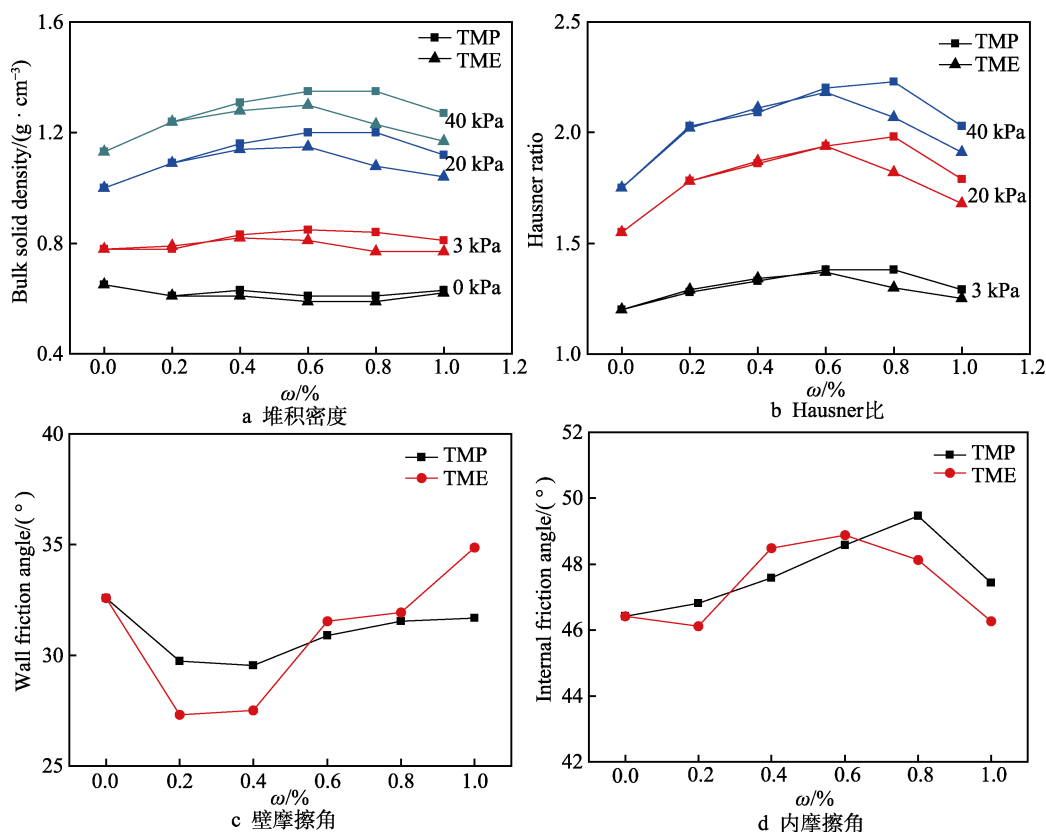


图 10 不同有机包覆条件下的钛白粉流动性参数

Fig.10 Flowability parameters of TiO₂ under different organic coating conditions: a) bulk solid density; b) Hausner ratio; c) wall friction angle; d) internal friction angle

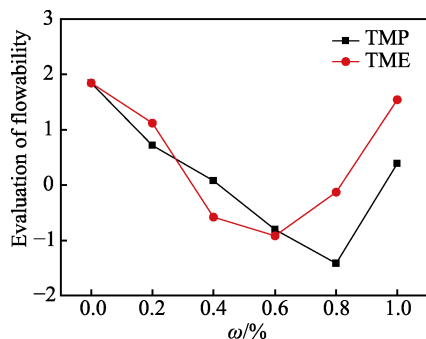


图 11 有机包覆剂种类及添加量对钛白粉流动性能的影响

Fig.11 Effect of organic coating agent and addition amount on flowability of TiO₂

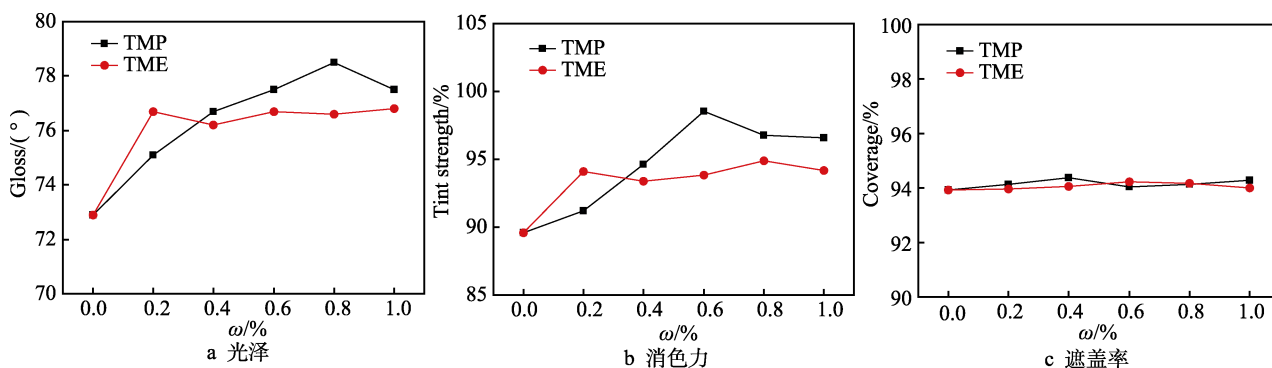


图 12 不同有机包膜条件下的钛白粉颜料性能

Fig.12 Pigment properties of TiO₂ under different organic coating conditions: a) gloss; b) tint strength; c) coverage

入少量包覆剂后颜料性能即提升,添加量对产品颜料性能的影响不大。

2.2.4 综合性能

采用主成分分析法,综合粉体流动性能和颜料应用性能,评判 TiO₂ 的综合性能随有机包覆条件的变化如图 14 所示。对于 TMP 系列样品,当添加量为 0.4%、1.0%时,二氧化钛粉体的综合性能较优。对于 TME 系列样品,当添加量为 0.2%、1.0%时,二氧化钛粉体的综合性能较优。由于过多的有机包覆量会增加生产成本,且挥发性有机化合物会危害人体健康,因此 TMP 添加量为 0.4%或 TME 添加量为 0.2%时为较优的包覆工艺。

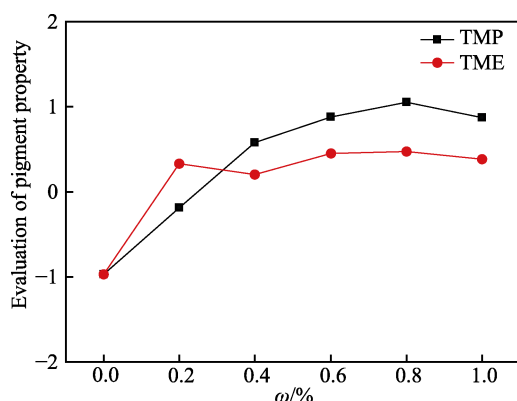


图 13 有机包覆剂种类及添加量对钛白粉颜料性能的影响

Fig.13 Effect of organic coating agent and addition amount on pigment properties of TiO_2

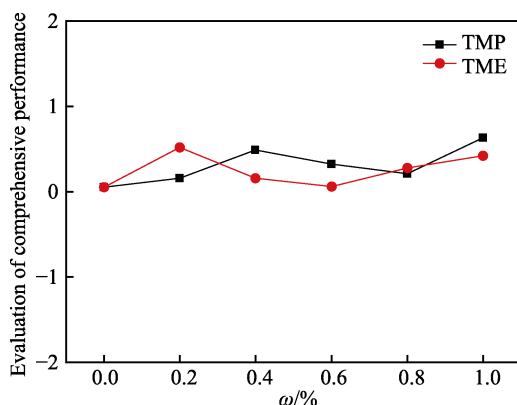


图 14 有机包覆剂种类及添加量对钛白粉综合性能的影响

Fig.14 Effect of organic coating agent and addition amount on comprehensive performance of TiO_2

3 结论

1) 本研究从钛白粉生产工艺及应用特点出发, 将钛白粉的表面性质与钛白粉流动性和颜料性能关联研究。建立了基于粉体流动性能参数 (Hausner 比、壁摩擦角、内摩擦角) 和颜料性能参数 (光泽、消色力、遮盖率) 的综合评判模型, 用于表征钛白粉的质量及指导钛白粉表面改性工艺的优化及开发, 进一步完善了钛白粉质量评价体系。

2) 考察了表面改性对 TiO_2 粉体性能的影响。对于同一基料的钛白粉 ($D_{50}=0.354 \mu\text{m}$), Zr/Al 无机包覆中铝的添加量、有机包覆剂的种类及添加量均会对其表面性质产生影响, 从而造成流动性和颜料性能的差异。其中, 无机包覆对粉体的颜料性能影响较大, 而对流动性能影响相对较小, 有机包覆对粉体的流动性能影响相对较大。对于 Zr/Al 无机包覆, 适量铝的加入会使 TiO_2 表面得到修饰, 减少活性位点, 同时降低表面自由能, 减小颗粒的分子间作用力, 提高粉体的颜料性能和流动性能。过多的铝添加量会导致其

自身均相成核, 增加粉体表面的粗糙程度, 造成 TiO_2 颗粒黏连; 当铝的添加量为 2.0%~3.0% 时, 产品具有良好的颜料性能与流动性能。对于有机包覆, 随着包覆量的增加, 粉体流动性呈现先变差后变好趋势, 而颜料性能则呈现变好趋势。整体而言, TMP 添加量为 0.4% 或 TME 添加量为 0.2% 时, 粉体在兼顾生产成本、颜料性能的同时具有良好的流动性能。

参考文献:

- [1] MARCHETTI L, HULME-SMITH C. Flowability of Steel and Tool Steel Powders: A Comparison between Testing Methods[J]. Powder Technology, 2021, 384: 402-413.
- [2] GARG V, DENG Tong, BRADLEY M S A. A New Method for Assessing Powder Flowability Based on Physical Properties and Cohesiveness of Particles Using a Small Quantity of Samples[J]. Powder Technology, 2022, 395: 708-719.
- [3] BAESSO I, KARL D, SPITZER A, et al. Characterization of Powder Flow Behavior for Additive Manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2021, 47: 102250.
- [4] JULIANO P, MUHUNTHAN B, BARBOSA-CÁNOVAS G V. Flow and Shear Descriptors of Preconsolidated Food Powders[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 72(2): 157-166.
- [5] DIETMAR S. Powders and Bulk Solids[M]. Berlin: Springer, 2007: 35-74.
- [6] MERCAN E, SERT D, AKIN N. Determination of Powder Flow Properties of Skim Milk Powder Produced from High-Pressure Homogenization Treated Milk Concentrates during Storage[J]. LWT, 2018, 97: 279-288.
- [7] 刘一. 粉体体系堆积、流动特性及其与颗粒间作用力关系研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017: 1-3.
LIU Yi. Study on Bulk and Flow Properties of Pulverized Coal Systems and Their Relationship between Inter-Particle Forces[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017: 1-3.
- [8] 郑忆南. 气化细灰的流动特性及细颗粒对其堆积和流动性的影响研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018: 21-39.
ZHENG Yi-nan. Study on the Flow Properties of Gasification Fine Ash and the Effect of Fine Particles on Its Bulk and Flow Properties[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018: 21-39.
- [9] LU Hai-feng, GUO Xiao-lei, JIN Yong, et al. Effect of Moisture on Flowability of Pulverized Coal[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 133: 326-334.
- [10] 王静. 药用微晶纤维素粒径调控及其流动性的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018: 41-61.
WANG Jing. Study on the Particle Size Control and Fluidity of Medicinal Microcrystalline Cellulose[D]. Xi'an:

- Shaanxi University of Science & Technology, 2018: 41-61.
- [11] THAKUR M, NANDA V. Investigating the Flow Properties of Bee Pollen Enriched Milk Powder during Storage[J]. Journal of Stored Products Research, 2022, 96: 101940.
- [12] LU Hai-feng, CAO Jia-kun, JIN Yong, et al. Study on the Feeding Characteristics of Pulverized Coal for Entrained-Flow Gasification[J]. Powder Technology, 2019, 357: 164-170.
- [13] 储成义. 二氧化钛表面修饰及其颜料性能研究[D]. 宁波: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2017: 8-10.
CHU Cheng-yi. Preparation and Modification of TiO₂ Particles and Their Pigment Properties[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Material Technology, Chinese Academy of Sciences, 2017: 8-10.
- [14] 贺志娟. 纳米二氧化钛的光电化学及包膜工艺优化[D]. 烟台: 烟台大学, 2021: 57-70.
HE Zhi-juan. Photoelectrochemistry and Optimization of Coating Process of Nano-TiO₂[D]. Yantai: Yantai University, 2021: 57-70.
- [15] 张成国. 金红石型钛白粉后处理工艺技术研究[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(6): 156, 186.
ZHANG Cheng-guo. Study on Post-Treatment Technology of Rutile Titanium Dioxide[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(6): 156, 186.
- [16] 董雄波. 钛白粉表面无机包覆微观结构调控及性能优化机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2020: 25-131.
DONG Xiong-bo. Study on Microstructure Modulation and Performance Optimization Mechanism of Inorganics Coated Rutile Titanium[D]. Beijing: China University of Mining & Technology-Beijing, 2020: 25-131.
- [17] 李家其, 周硕林, 徐琼, 等. 二氧化钛颜料表面包覆及光活性评价研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(12): 4613-4621.
LI Jia-qi, ZHOU Shuo-lin, XU Qiong, et al. Research Progress on the Surface Coating and Photo-Activity Evaluation of Titanium Dioxide Pigment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(12): 4613-4621.
- [18] 张秋月, 张淋. 钛白粉表面包覆水合氧化铝的技术工艺与综合性能分析[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(12): 45-46, 57.
ZHANG Qiu-yue, ZHANG Lin. Technical Process and Comprehensive Performance Analysis of Coating Hydrated Alumina on Titanium Dioxide Surface[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(12): 45-46, 57.
- [19] 刘立华. 二氧化钛的表面改性处理及表征[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2018, 39(2): 49-53.
LIU Li-hua. Surface Modification Treatment and Characterization of Titanium Dioxide[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition), 2018, 39(2): 49-53.
- [20] PAZOKIFARD S, MIRABEDINI S M, ESFANDEH M, et al. Fluoroalkylsilane Treatment of TiO₂ Nanoparticles in Difference pH Values: Characterization and Mechanism[J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23(4): 428-436.
- [21] 张南, 廖正根, 乔军辉, 等. 主成分分析法用于中药混合粉流动性表征的研究[J]. 中国现代药物应用, 2015, 9(2): 224-226.
ZHANG Nan, LIAO Zheng-gen, QIAO Jun-hui, et al. Study on the Characterization of Fluidity of Mixed Powder of Traditional Chinese Medicine by Principal Component Analysis[J]. Chinese Journal of Modern Drug Application, 2015, 9(2): 224-226.
- [22] 余玲飞, 胡容峰, 苏丹, 等. 微晶纤维素流动性的表征及其性能参数相关性的可视化[J]. 药学报, 2018, 53(5): 806-811.
YU Ling-fei, HU Rong-feng, SU Dan, et al. Characterizing Flowability of Microcrystalline Cellulose and Its Visualizing the Correlation of the Performance Parameters[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2018, 53(5): 806-811.
- [23] TAN Yuan-qiang, ZHANG Jiang-tao, LI Xiang, et al. Comprehensive Evaluation of Powder Flowability for Additive Manufacturing Using Principal Component Analysis[J]. Powder Technology, 2021, 393: 154-164.
- [24] DOĞAN M, ASLAN D, GÜRMERİÇ V, et al. Powder Caking and Cohesion Behaviours of Coffee Powders as Affected by Roasting and Particle Sizes: Principal Component Analyses (PCA) for Flow and Bioactive Properties[J]. Powder Technology, 2019, 344: 222-232.
- [25] 毕傲睿, 骆正山, 乔伟, 等. 基于主成分和粒子群优化支持向量机的管道内腐蚀预测[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 133-140.
BI Ao-rui, LUO Zheng-shan, QIAO Wei, et al. Prediction of Pipeline Inner-Corrosion Based on Principal Component Analysis and Particle Swarm Optimization-Support Vector Machine[J]. Surface Technology, 2018, 47(9): 133-140.
- [26] FOURNAISE T, PETIT J, GAIANI C. Main Powder Physicochemical Characteristics Influencing Their Reconstitution Behavior[J]. Powder Technology, 2021, 383: 65-73.
- [27] 张雪, 郭会良, 钟振华, 等. 有机包膜剂对色母粒用钛白产品性能的影响[J]. 中国塑料, 2020, 34(10): 32-36.
ZHANG Xue, GUO Hui-liang, ZHONG Zhen-hua, et al. Effect of Organic Coating Agent on Properties of Titanium Dioxide Products for Masterbatch[J]. China Plastics, 2020, 34(10): 32-36.
- [28] 王园, 徐新春, 钱蕾. 多元醇类钛白粉包膜剂在不同涂料体系中的应用[J]. 石化技术, 2022, 29(1): 97-98.
WANG Yuan, XU Xin-chun, QIAN Lei. Polyol Organic Treatment Agent to Titanium Dioxide and Its Application

- to Difference Coating Systems[J]. Petrochemical Industry Technology, 2022, 29(1): 97-98.
- [29] 罗聪, 陆海峰, 郭晓镭, 等. 粉体流动性的静力学及动力学表征研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 186-191.
- LUO Cong, LU Hai-feng, GUO Xiao-lei, et al. Study on Statics and Kinetics Characterization of Powder Flowability[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 186-191.
- [30] MORI K, TSUJI M, UEDA T, et al. Color and Gloss Evaluation of Titanium Dioxide Coating for Acrylic Resin Denture Base[J]. Journal of Prosthodontic Research, 2015, 59(4): 249-253.
- [31] SONG Jian-rong, QIN Jie, QU Jian, et al. The Effects of Particle Size Distribution on the Optical Properties of Titanium Dioxide Rutile Pigments and Their Applications in Cool Non-White Coatings[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 130: 42-50.
- [32] LIANG Yong, YU Ke-yi, XIE Jiu-ren, et al. High Hiding Power and Weather Durability of Film-Coated Titanium Dioxide Particles with a Yolk-Shell Structure[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520: 736-742.
- [33] LIANG Yong, QIAO Bing, WANG T J, et al. Effects of Porous Films on the Light Reflectivity of Pigmentary Titanium Dioxide Particles[J]. Applied Surface Science, 2016, 387: 581-587.
- [34] STUIVER A, BARKEMA G T. Simulations of Color Development in Tinted Paints[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 344(2): 256-260.
- [35] 李璇, 张敏, 李秋叶, 等. 二氧化钛表面处理研究进展[J]. 化学研究, 2017, 28(5): 537-547.
- LI Xuan, ZHANG Min, LI Qiu-ye, et al. Research Progress of Surface Treatment of Titanium Dioxide[J]. Chemical Research, 2017, 28(5): 537-547.
- [36] KALMAN H. Effect of Moisture Content on Flowability: Angle of Repose, Tilting Angle, and Hausner Ratio[J]. Powder Technology, 2021, 393: 582-596.

责任编辑: 万长清

(上接第 305 页)

- [20] YONG Jia-le, FANG Yao, CHEN Feng, et al. Femto-second Laser Ablated Durable Superhydrophobic PTFE Films with Micro-through-Holes for Oil/Water Separation: Separating Oil from Water and Corrosive Solutions[J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 1148-1155.
- [21] SU Bin, TIAN Ye, JIANG Lei. Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(6): 1727-1748.
- [22] YIN Kai, YANG Shuai, DONG Xin-ran, et al. Ultrafast Achievement of a Superhydrophilic/Hydrophobic Janus Foam by Femtosecond Laser Ablation for Directional Water Transport and Efficient Fog Harvesting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(37): 31433-31440.
- [23] YONG Jia-le, CHEN Feng, YANG Qing, et al. Liquid Repellence: *Nepenthes* Inspired Design of Self-Repairing Omniphobic Slippery Liquid Infused Porous Surface (SLIPS) by Femtosecond Laser Direct Writing (Adv. Mater. Interfaces 20/2017)[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(20): 1700552.
- [24] MANNA U, LYNN D M. Synthetic Surfaces with Robust and Tunable Underwater Superoleophobicity[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(11): 1672-1681.
- [25] 彭珊. 超疏水/超双疏材料的制备及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- PENG Shan. Preparation and Properties of Superhydrophobic/Superhydrophobic Materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [26] 王会杰. 超疏水功能界面的制备及应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- WANG Hui-jie. Preparation and Application of Superhydrophobic Functional Interface[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.
- [27] LENDLEIN A, KELCH S. Shape-Memory Polymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(12): 2034.
- [28] LENG Jin-song, LAN Xin, LIU Yan-ju, et al. Shape-Memory Polymers and Their Composites: Stimulus Methods and Applications[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(7): 1077-1135.
- [29] 王伟. 环氧树脂固化技术及其固化剂研究进展[J]. 热固性树脂, 2001, 16(3): 29-33.
- WANG Wei. The Research Development of Curing Technology and Curing Agents for Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin, 2001, 16(3): 29-33.
- [30] BAI Xue, YANG Qing, FANG Yao, et al. Superhydrophobicity-Memory Surfaces Prepared by a Femtosecond Laser[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123143.
- [31] XIE Tao. Recent Advances in Polymer Shape Memory[J]. Polymer, 2011, 52(22): 4985-5000.
- [32] LV Tong, CHENG Zhong-jun, ZHANG Dong-jie, et al. Superhydrophobic Surface with Shape Memory Micro/Nanostructure and Its Application in Rewritable Chip for Droplet Storage[J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9379-9386.