

珠光颜料的制造加工与应用

徐扬群编著

化学工业出版社，

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

珠光颜料的制造加工与应用/ 徐扬群编著. —北京:
化学工业出版社, 2005. 2
ISBN 7-5025-6602-3

. 珠 徐 珠光颜料-生产工艺
. TQ628. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 005797 号

珠光颜料的制造加工与应用

徐扬群 编著

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 咎景岩

责任校对: 郑捷

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 850mm × 1168mm 1/ 32 印张 15 字数 420 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6602-3 TQ · 2149

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

珠光颜料是现代精细化工的艺术品。正如著名美国化学家、诺贝尔化学奖得主 G. T. 西博格 (Glenn. T. Seaborg) 在庆祝美国化学学会成立 100 周年讲演中所提到的那样：“科学的发展，特别是化学科学的发展，无论是对社会的进步，还是从人类福利的角度而言，都是过去、现在和将来一门改变世界面貌的重大学科。现在，化学家们几乎可以随心所欲地打开化学这只‘百宝箱’，魔术般地为人类从中取出所需要的一切奇珍异宝”。珠光颜料正是化学家们从这只神秘的“百宝箱”中取出的奇珍异宝之一。

由于众所周知的原因，我国珠光颜料的发展比欧美和日本至少晚了近 20 年。我国的珠光颜料科研和开发工作起始于 20 世纪 70 年代末和 80 年代初，整个 80 年代都还停留在“纸上谈兵”阶段，除了极少数几家科研院所做的一些不连续、不系统的实验室研究外，几乎没有大的进展。各种文献报道更是凤毛麟角，寥若晨星。直至国外珠光颜料产品大举进军我国市场，我国不得不每年用大量外汇向国外厂商进口时，这才开始引起人们对珠光颜料这一小产品的关注。进入 90 年代，我国建成了第一座民营股份制珠光颜料制造企业，开创了我国珠光颜料产业之先河，它便是广东汕头龙华珠光颜料厂。由于珠光颜料的生产技术在世界各国都对其严加保密和封锁，不仅产量低，质量也不尽如人意。在这里不得不提到一个为我国珠光颜料做出过突出贡献的人，他就是常州涂料化工研究院技术情报室的教授级高工陈山南先生，可以说，他是第一个从国外将珠光颜料技术引进到国内的人。陈先生早在 80 年代初就在各种报刊上发表了一系列具有前瞻性、启发性的有关珠光颜料制造技术的综述文章，引起了国内化工界人士的注意和重视。80 年代后

期，一个开发和研究云母钛珠光颜料的热潮在许多科研院所逐渐开展起来。在一个不长的时间内，我国化学工程技术人员突破了云母薄片的研磨和分级技术，接着又采用硫酸氧钛沸腾水解法成功地制得了云母钛珠光颜料。进入 90 年代，我国珠光颜料的科研、开发和生产呈现出勃勃生机，生产技术和工艺得到了很大的改进。特别是掌握了以四氯化钛为沉积剂、酸碱并流中和水解法制云母钛珠光颜料的关键技术和生产工艺，从而使我国成为少数几个能生产这一新型高科技材料的国家之一，并使珠光颜料迅速产业化。目前，我国已成为世界上最大的珠光颜料生产国和消费国之一。据不完全统计，截至 2003 年底，全国已建立和投产的珠光颜料生产厂已达 30 多家，总产量达到了近 9000t。珠光颜料的品种和规格不断增加，花样不断翻新，质量不断提高，应用领域不断扩大，不仅能满足国内各个行业对这一新型装饰性颜料的需要，还大量出口到欧美和东南亚，在竞争日益激烈的国际市场上占有一席之地，呈现出产销两旺的喜人景象。

珠光颜料的生产技术属于垄断性技术，珠光颜料行业是垄断性行业，这是一个不争的事实。直至目前，世界上还没有一本有关珠光颜料的技术专著，为了填补这一空白，作者在总结了近 20 年来本人在珠光颜料的理论探索和生产实践的基础上，参考了国内外大量文献，撰写了本书，奉献给读者。作者撰写本书的惟一目的是与广大从事该项目科研、开发、生产和应用以及对珠光颜料感兴趣的朋友们，相互切磋与珠光颜料有关的理论和技术，以期将我国珠光颜料的生产和应用技术提高到一个更高的水平。“贝里得珠，光彩夺目”，让珠光颜料把我们生活的世界打扮得更美丽。

本书在写作过程中参考了诸多文献，在此特向所有文献作者致以深深的谢意。感谢本书作者所在单位——江苏贝丽得珠光颜料有限公司的领导为本书的写作所提供的一切便利。

珠光颜料所涉及的知识面之宽，学识之深，远非一般人所能想像得到的。从这一角度而言，珠光颜料确实是一本永远写不完的书

和一辈子也做不完的文章。由于作者才疏学浅，书中错讹谬误之处在所难免，恳请读者批评指正。

徐扬群

2004 年

目 录

第一章 概述.....	1
第一节 珠光颜料的发展简史.....	1
一、珠光颜料的由来.....	1
二、钛系列珠光颜料的合成.....	2
第二节 珠光颜料的种类及其特性.....	3
一、按来源分类.....	3
二、按使用功能分类.....	6
第三节 珠光颜料工业现状及发展趋势.....	7
一、国外概况.....	7
二、国内情况.....	8
第四节 我国云母钛珠光颜料的质量差距及改进措施	10
一、光泽度方面的差距	11
二、白度、色调和色度方面的差距	15
三、表面处理方面的差距	18
第二章 云母钛珠光颜料的特性与类别	20
第一节 云母钛珠光颜料的构造特征	20
一、宏观结构	20
二、微观结构	22
第二节 云母钛珠光颜料的光学特性	23
第三节 云母钛珠光颜料的化学组成与理化特性	26
一、化学组成与包覆层次的表达方式	26
二、云母钛珠光颜料的理化特性	27
第四节 云母钛珠光颜料的类别、型号与规格	30
一、云母钛珠光颜料的分类	30

二、常规工业级产品的型号与规格	30
三、国内外云母钛珠光颜料型号对照	34
第五节 云母钛珠光颜料在高装饰性领域内的作用和地位	37
一、珠光颜料高装饰性的体现	37
二、珠光颜料的美学价值	38
三、广阔的市场前景	40
第三章 云母钛珠光颜料的制造方法与生产工艺	41
第一节 云母钛珠光颜料的制造方法	41
一、液相沉积法生产云母钛珠光颜料	41
二、气相沉积法生产云母钛珠光颜料	45
第二节 云母钛珠光颜料工业化生产原料路线的选择	47
一、基材原料路线的选择	47
二、沉积剂原料路线的选择	48
第三节 珠光颜料生产的特点	50
第四节 生产过程与工艺流程	52
一、工艺流程概述	52
二、生产过程与工序	52
第五节 纳米技术在云母钛珠光颜料制造中的应用	55
第四章 液相沉积法生产云母钛珠光颜料	58
第一节 液相沉积法的化学原理	58
一、液相沉积的化学反应	58
二、云母钛珠光颜料的形成机理	58
第二节 基材的种类、特性与选择	60
一、天然云母	60
二、人工合成云母	67
三、天然石墨与人造石墨	68
四、天然蓝晶石	69
五、天然石榴石	71
六、天然叶蜡石	72
七、天然滑石	73

八、硅灰石	74
九、可资利用的其他载体	75
第三节 沉积剂的种类、特性与选择	76
一、钛金属的水溶性无机盐类	77
二、铝的化合物	83
三、锆的化合物	85
四、铬的化合物	85
五、铜和银的化合物	88
六、锌与锌的化合物	92
七、锡及其盐类	93
八、钴、镍金属及其化合物	95
九、铁的盐类	98
十、炭黑与石墨	101
十一、硅的含氧化合物	102
第四节 天然云母的研磨、分级与净化	104
一、云母薄片的研磨加工工艺	104
二、云母薄片的分散与微细化工工艺	110
三、云母薄片的分级方法与工艺	117
四、云母薄片的净化处理	134
第五节 云母薄片表面的活化处理	135
第六节 钛盐溶液水解的物理化学过程	137
一、钛盐水溶液水解的一般规律	138
二、二氧化钛晶核的形成	139
第七节 晶型的控制与转化	145
一、二氧化钛的结晶学理论	145
二、包覆层氧化物的晶型对珠光颜料性能的影响	147
三、晶型的控制与转化	148
四、搀杂与晶格缺陷技术在云母钛珠光颜料制造中的 应用	151
第八节 质量影响因素及其控制	153

一、质量指标及其影响因素.....	153
二、液相水解沉积工艺产品质量故障诊断及排除措施.....	160
第九节 生产设备的选型与设计.....	163
一、云母研磨设备.....	163
二、水解反应设备.....	172
三、水洗、过滤工艺与设备.....	178
四、干燥设备.....	185
五、煅烧与热处理设备.....	191
六、罐群的设计.....	197
第十节 云母钛珠光颜料的制造工艺与操作.....	197
一、银白云母钛珠光颜料的制造工艺与操作.....	198
二、幻彩云母钛珠光颜料的制造工艺与操作.....	205
三、着色云母钛铁金色彩光系列珠光颜料的制造工艺与 操作.....	210
四、云母氧化铁金属彩光系列珠光颜料的制造工艺与 操作.....	212
第五章 云母钛珠光颜料的色彩艺术.....	218
第一节 颜料晶片的光泽与折射率.....	218
一、颜料晶片的折射率.....	218
二、珠光颜料的折射率对颜料性能的影响.....	220
第二节 颜料晶片的透射色与反射色.....	224
第三节 幻彩珠光颜料的色彩与结构设计.....	229
一、幻彩珠光颜料的类型.....	229
二、多彩变色幻彩系列珠光颜料生产配方与工艺.....	230
三、幻彩珠光颜料颜色的测量与控制.....	234
第四节 致色金属离子在颜料色彩中的致色效应.....	238
一、铁离子及其氧化物与配合物.....	238
二、铬、钴、钼、钡离子及其氧化物.....	244
三、掺杂致色离子的致色效应.....	248
第五节 单覆层与多覆层颜料的色彩与结构设计.....	250

第六节	有机颜料（染料与色淀）包覆珠光颜料的色彩效应.....	253
第七节	有机聚合物包膜与云母微晶片表面的聚合反应	257
一、	云母薄片表面聚合反应的化学基础	258
二、	云母薄片表面共聚反应的实施方法	261
第八节	稀土金属氧化物包覆颜料片的色光效应	265
第九节	低价金属氧化物变体的获得途径及其色光效应	270
一、	一氧化钛	270
二、	三氧化二钛	272
三、	低价钛氧化物包覆制云母钛珠光颜料	273
第十节	珠光颜料的表面金属化技术	275
一、	金属铜包覆	276
二、	金属铬、镍的包覆	278
三、	贵金属银、金、铂包覆的珠光颜料	280
第十一节	特殊功能珠光颜料的制造方法	282
第六章	气相法生产云母钛珠光颜料	294
第一节	气相沉积法的分类	294
第二节	前驱体的获得途径与方法	297
一、	有机钛酸酯及其衍生物	298
二、	有机钛化合物	301
三、	钛的有机酸盐	302
第三节	气相化学沉积与微细云母薄片的流态化技术	302
一、	气相化学沉积的工艺与设备	303
二、	微细云母薄片的流态化	305
第七章	云母钛珠光颜料的后处理	308
第一节	后处理的目的和意义	308
第二节	后处理的工艺与方法	311
一、	表面化学改性处理	311
二、	表面包膜改性处理	312
第八章	珠光颜料的其它种类	316

第一节	氯氧化铋	316
第二节	碱式碳酸铅	318
第三节	嘌呤及其衍生物	321
第四节	乙二醇硬脂酸酯	322
第五节	液晶	325
第六节	纳米二氧化钛	327
一、	纳米二氧化钛的基本性质	327
二、	纳米二氧化钛的制造方法	329
三、	气相法生产纳米二氧化钛的工艺与操作	335
第九章	珠光颜料的加工与赋形	338
第一节	高浓缩珠光浆	338
一、	涂料专用珠光浆	338
二、	塑料专用珠光浆	340
三、	化妆品专用珠光浆	341
第二节	珠光颜料的粒状化技术	343
一、	塑料用珠光色母粒的制造	343
二、	珠光颜料粉体的粒状化	345
第十章	珠光颜料的性能评价与分析测试技术	349
第一节	光泽的评定与测试	349
第二节	表观白度的测试方法	352
第三节	粒径分布及其测定	353
第四节	化学组成与包覆率的测定	357
第五节	晶型及其检测	360
第六节	色度与色差的分析	363
第七节	遮盖力及其实验方法	366
第八节	湿润性和分散性及其测试方法	368
第九节	吸油量的测定方法	371
第十节	耐性指标的测试	372
第十一节	毒理学与生物学指标	375
第十二节	微观形貌分析与评价	377

第十三节	珠光颜料生产中的主要常规检测项目及其分析方法	382
第十四节	国内外颜料标准检验方法	389
第十一章	珠光颜料的质量技术标准	391
第一节	国外参考标准	391
第二节	国内企业标准	395
第十二章	珠光颜料的应用	397
第一节	珠光颜料在涂料工业中的应用	397
一、	珠光颜料在金属闪光面漆中的应用	397
二、	云母钛珠光涂料的装饰特点	398
三、	云母钛珠光涂料的制造工艺	401
四、	珠光涂料高装饰性涂装应用实例	410
第二节	珠光颜料在塑料工业中的应用	422
一、	云母钛珠光颜料与树脂的匹配	423
二、	云母钛珠光颜料与其他无机、有机颜料的匹配	423
三、	云母钛珠光颜料与树脂的混合	424
四、	珠光塑料的配方设计与施工方法	425
五、	技术要领与注意事项	429
第三节	珠光颜料在制革工业中的应用	430
一、	珠光颜料与真皮加工	430
二、	珠光颜料在人造革工业中的应用	433
第四节	珠光颜料在印刷与油墨中的应用	436
一、	珠光油墨与印刷	436
二、	印刷方式与印刷过程	437
三、	珠光油墨的配制	439
四、	生产工艺与操作步骤	442
第五节	珠光颜料在化妆品生产中的应用	442
一、	化妆品生产对珠光颜料的质量要求	443
二、	云母钛珠光颜料在化妆品生产中的应用	444
第六节	珠光颜料在纸张生产与包装工业中的应用	450

一、纸张施胶珠光涂层	450
二、珠光纸张的涂布机涂布	451
三、香烟烟嘴水松纸涂料的制作	452
第七节 珠光颜料在陶瓷与搪瓷生产中的应用	454
一、仿金装饰技术	454
二、陶瓷珠光颜料的应用工艺	455
第八节 珠光颜料应用领域的开拓前景	456
一、珠光涂料的开发与应用前景	457
二、其他珠光制品的开发和应用	457
第十三章 珠光颜料的科研与开发	460
第一节 珠光颜料科研与开发中涉及的多学科交叉特征	460
第二节 珠光颜料的科技含量	462
第三节 珠光颜料科研与开发的方向与课题	464
第四节 科研与开发、生产与应用并举的新理念	466
第十四章 职业安全卫生与环境保护	467
第一节 职业安全卫生	467
一、危险的辨识	467
二、安全防范措施	468
第二节 环境保护与“三废”无害化处理	472
一、废水治理	473
二、四氯化钛配稀酸雾的治理	475
参考文献	480

第一章 概述

第一节 珠光颜料的发展简史

一、珠光颜料的由来

千万年来，珍珠和宝石是同样珍贵的装饰品。它之所以长期获得人类的珍视和喜爱，是因为它具有迷人的珍珠光泽。几乎从原始社会开始，人类就对自然界的许多美丽的自然现象深感兴趣而又百思不得其解。例如，珍珠为什么会发出如此美丽的艳光？天上的彩虹为什么是五颜六色的？在森林中飞翔的鸟儿，身上披挂着五彩斑斓的羽毛，为什么会在阳光的照耀下闪烁着变幻莫测的色彩？诸如此类的问题一直困扰了人类达千万年之久。直到英国物理学家托马斯·杨（Thomax Young, 1773 ~ 1829 年）在牛顿、玻意尔等前人研究成果的基础上，于 1801 年进行了著名的杨氏干涉实验，首次将太阳光用三棱镜分解成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种单色光，发现了光的干涉现象，并建立起经典波动光学之后，这些困惑才迎刃而解。

图 1-1 为天然珍珠的结构。由图可知，天然珍珠由珠核和珠体两部分构成。蚌类无节肢软体动物在生长和代谢过程中，会不断地分泌出透明的蛋白质胶体，将先期进入体内的固体砂粒包裹起来，而在凝固的蛋白质周围又形成一层透明或半透明的碳酸钙和碳酸镁微结晶组成的薄膜。这层薄膜又为另一层蛋白质胶体薄膜所包覆。如此交替和周而复始，使整个珍珠成为一个由多层透明和半透明薄膜组成的球面

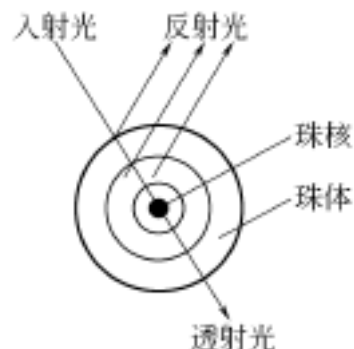


图 1-1 天然珍珠的结构与光反射模式

夹心体。当光线照射到珍珠表面时，光线总是大部分被最表面的半透明层所反射，而将少部分光线透射到下一层珠光晶片上。正是由于这种多重反射和折射的结果，产生了光的干扰，即光的干涉现象，赋予珍珠以美丽艳光和色彩。

珍珠的来源十分有限，因而价格昂贵，历来都是王公贵族们享用的奢侈装饰品。1653 年，法国的念珠商人加潘（Japoune）从淡水鱼鳞中萃取到一种叫鸟嘌呤的微结晶，把它灌入到空心玻璃球中，制造成功所谓的“模造珍珠”。这也是人类首次用人工的方法获得天然珍珠的类物质。其实，这种类物质不仅仅存在于鱼鳞中，在鸟类的羽毛中也含有这种称为鸟嘌呤分子及其衍生物的微结晶，它们同样能对光的传播产生干扰，能产生出美丽、柔和的珍珠光泽效应。但是这种珍珠类物质十分稀少，而且提取这类物质又十分困难，加之其耐光性、耐热性很差，很快为其他类物质所取代。

到 20 世纪 20 年代，人们相继发现了好几种能产生珠光的新物质，如碱式碳酸铅、酸式磷酸铅以及氯化高汞等，这些新物质的发现大大激发了人们开发新珠光材料的热情。不久又发现氯氧化铋这一更加具有吸引力的珠光新物质。但是上述珠光材料，要么珠光很微弱，要么因存在潜在的毒性而不得被淘汰。

二、钛系列珠光颜料的合成

大约在 20 世纪 70 年代，美国杜邦化学公司的化学家们在研究中发现，当在自然界储量很大的一种非金属矿物——天然白云母薄片表面包覆一层透明钛金属氧化物时，能使其变成一种具有很强珠光效应的新材料，这就是云母钛珠光颜料。云母钛珠光颜料是 20 世纪 70 年代化工材料领域内最重要的发明之一。它的出现，不仅为人类提供了大量廉价、质优的珍珠类物质，美化了人们的生活，而且开创了一个崭新的精细化工新领域——精细钛化学，大大促进了现代材料科学技术的进步和发展。例如，目前颜料化学家们不仅可以以云母薄片和其他物质为载体，将二氧化钛和各种金属、非金属氧化物以纳米尺寸粒子的形式包覆于这些载体之上，而且还能以各种途径和方法，无需使用任何载体，直接生产出一种呈游离

态的、粒径十分微细的二氧化钛，从而开发出一种前所未有的新型珠光颜料，这就是被称为“珠光颜料家族中的高端产品”的纳米二氧化钛。纳米二氧化钛的平均粒径仅为 30 ~ 100nm，由于其粒径尺寸还不到可见光波长的一半，因此是透明的，几乎没有遮盖力，能与常规的云母钛珠光颜料或其他金属颜料混合使用。用其制成的涂膜或塑料薄膜不仅能显示注目的珍珠光泽，同时还具有深远的三维空间质感，目前已广泛应用于高档汽车涂装。实践证明，无论是单独使用纳米二氧化钛，还是将纳米二氧化钛与传统的云母钛珠光颜料合用，都能产生一种全新的色彩艺术风韵。纳米二氧化钛代表着当代高装饰性颜料的最高水平。

总之，珠光颜料的发展史，就是一部人类利用科技手段不断追求美的历史。目前，珠光颜料已广泛应用于国民经济的各个部门以及人们的日常生活中，给人们带来了美的享受，更为人们创造了一个绚丽多姿和五彩缤纷的新世界。

第二节 珠光颜料的种类及其特性

珠光颜料可以按照不同的方法分类。

一、按来源分类

珠光颜料按来源可分为天然珠光颜料和人工合成珠光颜料两类。

1. 天然珠光颜料

天然珠光颜料即指自然界动植物、天然矿物中所含有的珠光类物质，以及人们利用各种方法从自然界的动、植物中提炼，或从天然矿物中开采和分选所得到的珠光类物质。如从天然珍珠中提炼的珍珠素；从鱼鳞或鸟类羽毛中提炼得到的嘌呤、鸟嘌呤、6-羟基嘌呤微结晶等仅存在于生物体内的有机化合物；从天然云母矿中分选得到的珍珠云母等。

2. 人工合成珠光颜料

人工合成珠光颜料即指采用特殊的化学工艺，并经过一系列复杂的化学反应，将本来没有珠光效应的物质加工而成的珠光类物

质。目前此类物质的种类和数量正在逐步增加。

(1) 无机珠光颜料 无机珠光颜料的品种主要有：氯化高汞 (Hg_2Cl_2)、碱式碳酸铅 [$\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$]、酸式砷酸铅 (PbHAsO_4)、酸式磷酸铅 (PbHPO_4)、氯氧化铋 (BiOCl) 等。但是此类珠光颜料不是存在潜在毒性，就是化学稳定性差，无法为人们所接受。

云母钛珠光颜料是无机珠光颜料中最具有代表性的品种，也是目前世界上生产最多和应用最为广泛的珠光颜料。它是以天然云母薄片为核，通过特殊的化学工艺，在其表面包覆一层或交替包覆多层钛或其他金属氧化物而形成的微粉，故也称为“云母钛珠光粉”。随着现代科技的发展，云母钛珠光颜料已从色彩单调的几个品种，急剧增加到目前的近十个系列和数百个品种，而且还在不断地增加。目前，云母钛珠光颜料已广泛应用于汽车与工业涂料、建筑装饰涂料、塑料、橡胶、油墨与印刷、纸张与包装材料、皮革及其制品、陶瓷与搪瓷、纺织品印花浆、化妆品等各个领域，用以美化产品的外观，提高产品的档次，增加产品的附加价值。其在装饰性领域的地位已牢固地树立起来。因此，云母钛珠光颜料有“现代精细化工材料中的艺术品”的美称。

纳米二氧化钛是近年来在无机珠光颜料领域内的一大成就，也是纳米材料科学技术在珠光颜料方面应用的重大科研成果。它的出现，使传统的二氧化钛（俗称“钛白粉”）的理化特性，尤其是光学特性发生了质的变化。这种二氧化钛的平均粒径仅为 $30 \sim 100\text{nm}$ ，远远小于可见光波长的一半，因而是透明的。在电镜下观察，二氧化钛粒子呈均匀的球形或纺锤形。以它作为配色颜料，或与传统的云母钛珠光颜料、传统的铝颜料相混配，然后制成塑料薄膜或涂膜，其光学现象十分地奇特，呈现丝绸或珐琅质般的柔和光泽，深远的三维空间质感，明亮的随视角变幻的色彩，为高装饰性颜料中的极品。

纳米二氧化钛除了光学特性不同于普通二氧化钛之外，它还具有如下特性：比表面积大；表面张力大；熔点低；磁性