

功能材料

溶胶-凝胶法制备二氧化硅包覆水性 C.I.PR31

曹瑞春¹, 魏先福^{1,2}, 王琪¹, 张辉^{1*}

(1. 南京林业大学 轻工与食品学院, 江苏 南京 210037; 2. 北京印刷学院 印刷与包装工程学院, 北京 102600)

摘要: 以 3-氨基-4-甲氧基苯甲酰苯胺 (RBKD) 和 3-羟基-N-(3-硝基苯基)-2-萘甲酰胺 (NASBS) 为中间体, 通过重氮化和偶合反应, 制备了单偶氮红色系 C.I.PR31。偶合过程中首先选用松香酸对其进行水性化改性处理, 进而通过溶胶-凝胶法在颜料表面包覆了 1~3 层的 SiO₂ 颗粒层。经接触角、SEM、TEM、色光、热重分析测试, 结果表明: 经过松香酸处理的颜料样品晶体形貌可由长条状转变为圆片状, 极性明显增强。松香酸占总反应物质量的 3% 时, 颜料与水之间的接触角降至 52.8°, 粒径分布峰值和粒径分布宽度分别降至 78 nm 和 0.01~0.54 μm, 具有较佳的亲水性能。包覆 2 层及 2 层以上的 SiO₂ 可使颜料接触角降至 0, 完全转为亲水性。松香酸的加入在一定程度上会导致颜料色样偏向红色和蓝色, 而 SiO₂ 颗粒层则使颜料偏向绿色和蓝色。包覆 2 层 SiO₂ 的 C.I.PR31*·2SiO₂ 色差 (ΔE) 为 0.96, 着色力可达 105.09%, 氮气气氛中加热至 290°C 颜料晶体开始分解, 达到了耐高温颜料的标准, 可以用于水性分散介质。

关键词: C.I.PR31; 松香酸; 接触角; 溶胶-凝胶法; 热稳定性; 流变性; 功能材料

中图分类号: TQ625 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1817-09

Synthesis of Silica Dioxide Coated Waterborne C.I.P R 31 by Sol-gel Method

CAO Rui-chun¹, WEI Xian-fu^{1,2}, WANG Qi¹, ZHANG Hui^{1*}

(1. Nanjing Forestry University, Industry and Food institute, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Printing and Packaging Engineering Institute, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: Monoazo C.I.PR31 was prepared using 3-amino-4-methoxybenzanilide (RBKD) and 3-hydroxyl-N-(3-nitrophenyl)-2-naphthyl formamide (NASBS) as intermediates by diazotization and coupling reaction. Rosin acid was used as surface modification agent of the pigment in the coupling process, then silica dioxide particles with 1~3 layers were coated on the pigment surface by sol-gel method. The samples were characterized by contact angle measurement, SEM, TEM, color capability and thermogravimetric analysis. The results showed that after the pigment was treated by rosin acid, its crystal morphology changed from long strip to disk shapes, and its polarity was obviously enhanced. When the amount of rosin acid was 3% of the total mass of reactants, the contact angle between the obtained pigment and water was 52.8°, the mean particle size and the particle size distribution were 78 nm and 0.01~0.54 μm, respectively, and the pigment sample exhibited good hydrophilic property. The pigments coated with 2 layers and more than 2 layers of silicadioxide with contact angle values of 0° were completely hydrophilic. The introduction of rosin acid made the pigment hues convert into red and blue, while that of the silicadioxide layer made the pigment hues convert into green and blue. The color difference (ΔE) and tinting strength of the pigment sample with 2 layers of silicadioxide, C.I.PR31*·2SiO₂, were 0.96 and 105.09%, respectively. In nitrogen environment, the pigment crystals began to decompose at 290 °C. It is obvious that the pigment reached the standard of high temperature resistant pigment and could be used in aqueous dispersion system.

Key words: C.I.PR31; rosin acid; contact angle; sol-gel method; thermal stability; rheological property; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (031105010); Open Fund of Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology (201534)

收稿日期: 2018-01-09; 定用日期: 2018-05-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180026

基金项目: 国家自然科学基金项目 (031105010); 江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金 (201534)

作者简介: 曹瑞春 (1983—), 女, 讲师, 博士。联系人: 张辉 (1962—), 男, 教授、博士生导师, E-mail: zhnjfu@163.com。

有机颜料因其色谱齐全, 色光鲜艳且着色强度高而广泛应用于现代油墨、涂料及塑料生产领域, 但传统的溶剂型油墨和涂料存在有毒、有害气体排放的问题, 在对环境造成危害的同时, 更加严重地影响着从业人员的身体健康。水性油墨和涂料因其几乎不含挥发性有机化合物 VOCs^[1-2], 且能节约资源的优势在产业比例中呈逐年增长趋势, 水性介质用有机颜料的研究和开发价值日益凸显。然而有机颜料的极性一般较低, 亲水性较差, 在水性介质中易团聚、分散稳定性差。采用有机颜料作为水性介质用着色剂时, 必须对其进行水性化处理, 以改进其易分散性、流动性及在分散体系中的稳定性^[3]。

以聚合物或无机粒子对颜料颗粒进行微囊化包覆是目前改善有机颜料表面亲水性的重要方法。微囊化法以颜料为核, 通过适当的方法将壳层物质定向包覆在颜料表面。目前, 已经报道了许多制备颜料微囊的新型技术, 如基于物理过程的喷雾干燥法、相分离法及基于化学过程的溶胶-凝胶法、乳液聚合、微悬浮聚合和细乳液聚合等^[4-6]。Yun^[7]等采用电喷雾法生产出聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) /颜料单分散微球, 并发现控制喷雾前混合液的介电常数和电导率等条件可以调控胶囊的粒径。Yuan^[8]等以正硅酸乙酯和钛酸丁酯为前驱物, 通过溶胶-凝胶法将 SiO₂ 和 TiO₂ 吸附在有机颜料黄 109 表面, 改善了颜料的亲水性和耐候性。Ali^[9]等采用乳液聚合法, 将丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯等单体包覆在颜料表面, 所制颜料颗粒分布均匀。Widiyandari^[10]等通过基于高速剪切均质化方法的微悬浮聚合制得了以苯丙聚合物为壁材的铜酞菁/聚苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯微胶囊, 具有极好的单分散性。虽然微囊化处理可以改善颜料表面的特性, 使其具有更好的亲水性和分散稳定性, 但微囊化处理并不能改善颜料颗粒自身的粒径及粒径分布, 加之包覆的壳层在一定程度上又增加了颜料颗粒的尺寸, 会限制其在某些对粒径要求苛刻的领域中的应用。基于此, 必须解决颜料颗粒粒径增大及粒径分布的问题。

本课题组前期采用十八胺、松香酸、Span60 和 Tween60 等参与 2-羟基-3-萘甲酰基间硝基苯胺 (NASBS) 偶合剂的制备, 并与 3-氨基-4-甲氧基-苯甲酰苯胺 (RBKD) 的重氮产物进行偶合反应。通过测定各颜料产物的性能发现松香酸能够在颜料晶体生成时吸附于晶核上, 抑制晶核的成长, 且使晶核生成速度大于晶核成长的速度, 可使颜料颗粒粒径较小, 且分布均匀。因此, 实验首先采用表面包覆法使松香酸抑制颜料颗粒的大小, 制得粒径较小的 C.I.PR31*, 进而通过溶胶-凝胶法使正硅酸乙

酯 (TEOS) 水解在 C.I.PR31* 表面包覆上 SiO₂ 颗粒层, 进一步提高颜料的亲水性。通过测定接触角、Zeta 电位、晶体形貌、色光色力、耐热性及离心稳定性等分析其在水性介质中的适用性^[11-13], 旨在为水性介质用有机颜料的生产和应用提供理论指导和实践数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-氨基-4-甲氧基-苯甲酰苯胺 (RBKD), 工业级, 吴江梅堰三友染料化工有限公司; 盐酸 (质量分数 37%)、亚硝酸钠、氢氧化钠, AR, 西安权宇化工原料有限公司; 3-羟基-N-(3-硝基苯基)-2-萘甲酰胺 (NASBS), 工业级, 常州天波化工有限公司; 醋酸 (质量分数 36%)、无水乙醇、氨水 (质量分数 28%), AR, 南京扬子石化碧辟乙酰有限责任公司; 松香酸 (C₂₀H₃₀O₂), AR, 上海晨易生物科技有限公司; 聚 4-苯乙烯磺酸钠 (PSS, $M_w=7 \times 10^4$)、聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDADMAC, $M_w < 2 \times 10^5$), AR, 天津市光复精细化工研究所; 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP, $4 \times 10^4 < M_w < 4.5 \times 10^4$)、正硅酸乙酯 (TEOS), AR, 天津市福晨化学试剂厂; 冰、去离子水, 自制。

WX-77962-00 型蠕动泵, 德国 Masterflex 公司; XL30 型扫描电镜, 荷兰 Philips 公司; DSA20 型接触角测量仪, 德国 Kruss 公司; ZetaPlus 型 Zeta 电位分析仪, 美国 Brookhaven 公司; TANSOR37 型 FTIR 红外分光光度计, 德国 Bruker 公司; Master Sizer 2000 型激光粒度仪, 英国 Malvern 公司; Hitachi H-600 型透射电镜, 日本日立公司; Per-Elmer PHI model 5000C 型 X 射线光电子能谱仪, TGA-7 型热失重分析仪, 美国 Perkin Elmer 公司; X-Rite8400 型台式分光光度计, 美国 X-Rite 公司; UV-6000PC 型紫外分光光度计, 上海元析有限公司; DV-I Prime 型黏度仪, 美国 Brookfield 公司; HSYM-0.75A 型升降篮式研磨机, 上海惠为机电设备有限公司。

1.2 松香酸改性 C.I.PR31 的制备

重氮液的制备: 在 200 mL 烧杯中加入 100 mL 水, 接着加入 22 g 盐酸和 4.4 g 醋酸, 搅拌均匀后加入 11 g (0.045 mol) RBKD, 继续搅拌 20 min; 待混合液搅拌均匀后加冰降温至 0 °C。另在 50 mL 烧杯中, 加入亚硝酸钠 3.25 g 和水 10 mL, 配制成溶液, 搅拌至亚硝酸钠溶解, 均匀地将亚硝酸钠溶液加到上述溶液中, 控制反应温度不超过 5 °C, 反应 30 min, 得到重氮液, 于 0~5 °C 下保存备用。

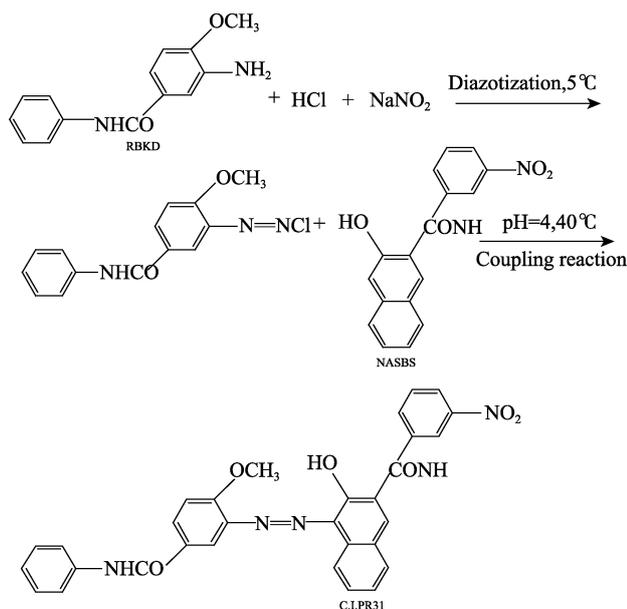
偶合液的制备: 在 400 mL 烧杯中加入 200 mL

水和 6.5 g NaOH, 搅拌均匀后升温至 95 °C, 加入 14.1 g (0.045 mol) NASBS, 待溶清后加冰使温度降至 45 °C, 备用。

采用上述方法另制备一份重氮液和偶合液。偶合液溶清后加入质量分数 5% 的松香酸, 搅拌均匀后加冰使温度降至 45 °C, 备用。

偶合反应: 偶合反应均采用液上正偶合方法, 用蠕动泵分别将 2 份重氮组分匀速滴加到 2 个偶合液烧杯中, 时间均控制在 30 min, 保持 pH=4, 反应温度控制在 37~40 °C, 持续搅拌 1 h, 反应至重氮盐消失, 即为偶合反应终点 [检测方法: 在滤纸上将物料与 H-酸溶液 (1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸, 质量分数 3%) 二者的渗透圈相互交迭, 若交迭处无紫红色斑即为重氮液反应完全]。然后用电炉将物料温度逐渐升至 90 °C。保温 30 min 后, 将物料降至 70 °C 以下, 用水抽滤 4 次使滤饼呈中性。将两块湿滤饼放入烘箱于 90 °C 干燥 8 h 后对其进行粉碎细化处理, 分别得到 20.58 和 20.89 g 红色粉末状样品。将未经松香酸处理的颜料样品标记为 C.I.PR31 [3-羟基-4-[[2-甲氧基-5-(苯基氨基)甲酰]苯基]偶氮]-N-(3-硝基苯基)-2-萘甲酰胺], 经松香酸处理的颜料样品标记为 C.I.PR31*。

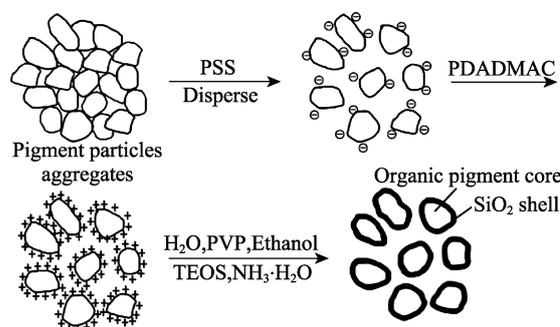
在该实验中, 主要反应物 NASBS 的用量过量, 以 RBKD 的实际用量计算 C.I.PR31 和 C.I.PR31* 的理论产量分别为 25.50 和 26.42 g (由实际产量和理论产量的比值计算出二者的产率分别为 81% 和 79%), 合成过程如下所示:



1.3 溶胶-凝胶法制备二氧化硅包覆 C.I.PR31*

称取一定量的 PSS (阴离子聚电解质)、去离子水和制备的 C.I.PR31* 倒入 200 mL 烧杯中, 搅拌均匀后研磨分散 1 h 制得 C.I.PR31* 色浆, 对该色浆

进行离心分离洗涤后再次分散到去离子水中, 此时颜料表面带负电荷。在超声条件下加入 PDADMAC (阳离子聚电解质), 吸附 15 min, 颜料颗粒表面带上正电荷^[8]。将其分散到无水乙醇中, 加入适量的水 (水的浓度为 7 mol/L), 并在搅拌状态下加入 PVP (200 mg) 和氨水 (催化剂, 浓度 2 mol/L), 1 h 内滴加入 TEOS (浓度 3.3 mol/L) 和无水乙醇 (共溶剂, 240 mL) 的混合溶液。继续搅拌 12 h, 得到 SiO₂ 包覆的有机颜料分散液。用去离子水离心洗涤 3 次, 干燥后制得表面包覆有 SiO₂ 的颜料粒子^[14], 重复上述操作, 可以得到多层 SiO₂ 包覆的有机颜料 C.I.PR31*-nSiO₂ (n 表示 SiO₂ 包覆的层数)。其工艺过程见下式。



1.4 分散色浆的制备

分散色浆由 20 g 颜料、5 g 分散剂 DS-121、100 g 去离子水经研磨分散 2 h 制得^[15]。

1.5 性能测试及表征

扫描电镜 (SEM) 分析: 测试时, 先对颜料进行稀释分散, 干燥后在载玻片上喷金制样并观察颜料的表面形貌。

润湿性能的测试: 用压片机将各颜料样品压成圆片后放在接触角测量仪上测量样品与水之间的接触角大小。通过接触角大小表征颜料的润湿性。

Zeta 电位分析: 用去离子水对颜料样品进行稀释分散, 并将测试液调至 pH=5.6 时采用 Zeta 电位分析仪测试颜料样品的 Zeta 电位值。

FTIR 分析: 取少量颜料样品用 KBr 压片法在红外分光光度计上测定颜料的结构。

粒径及粒径分布: 用去离子水对颜料样品进行稀释, 超声震荡 5 min 后采用激光粒度仪测试颜料样品的粒径及粒径分布。

透射电镜 (TEM) 分析: 用透射电镜观察包覆后有机颜料的形貌。

X 射线光电子能谱 (XPS) 分析: 采用光电子能谱仪测试颜料表面的元素组成及电子结合能。

色光、色力的测试与表征: 采用分光光度计在 D65/10° 光源下测试颜料样品的色光、色力及与

C.I.PR31 之间的色差。

耐热性测试：用热失重分析方法表征颜料样品的耐热性能。

分散稳定性测定：取适量颜料分散色浆放入离心管中，采用离心机在转速为 4000 r/min 下离心，每隔 20 min 取离心液液面下 1 cm 处的颜料分散液 0.1 g 经稀释 2500 倍后用紫外分光光度计测定最大波长处的吸光度^[15]，并比较水性化处理前后分散液的比吸光度。

流变性能测试：颜料分散色浆放置 24 h 后，采用黏度计选取 2# 转子测定分散色浆的黏度，并比较分散液的流变性能。

2 结果与讨论

2.1 松香酸的亲水化改性

2.1.1 松香酸最佳用量的确定

松香酸分子中含有—COOH 基，吸附于颜料表面后能够提升其亲水性能。为确定颜料达到最佳亲水性时松香酸的用量，在偶合过程中分别加入不同量的松香酸对颜料进行改性处理，其用量与颜料接触角和 Zeta 电位的关系如图 1 所示。

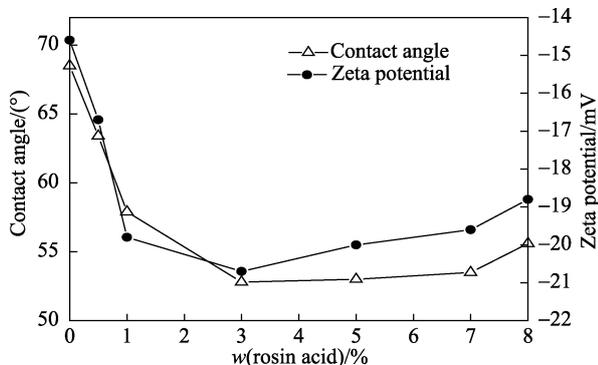


图 1 松香酸用量对颜料样品表面水滴接触角和 Zeta 电位的影响

Fig. 1 Effects of amount of rosin acid on the water contact angle and Zeta potential of the pigment sample

由图 1 可知，随着松香酸用量的增加，颜料的接触角呈现减小趋势，其用量为总反应物质量的 3% 时，颜料具有最小的接触角值 (52.8°) 和最大的 Zeta 电位绝对值 (20.7 mV)，继续增加松香酸的用量接触角值增大，Zeta 电位绝对值减小。这说明 w (松香酸) = 3% 时，能够完全作用于颜料表面提升颜料的亲水性能；超过该量后，颜料粒子的亲水化链会发生相互缠绕，不利于颜料的分散及分散稳定性^[16-18]，并且也会对颜料的色光、黏度等产生影响。基于上述测试结果最终确定松香酸用量为总反应物质量的 3%。

2.1.2 FTIR 分析

对 C.I.PR31 和 C.I.PR31* (松香酸质量分数 3%) 采用 KBr 压片法进行红外光谱表征，结果见图 2。

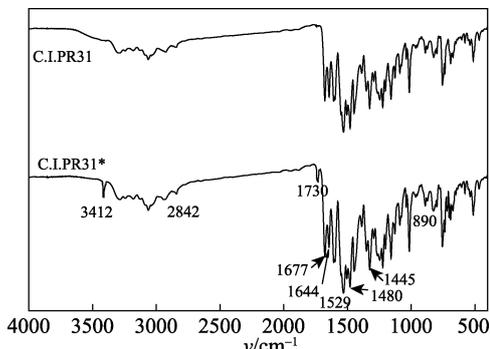


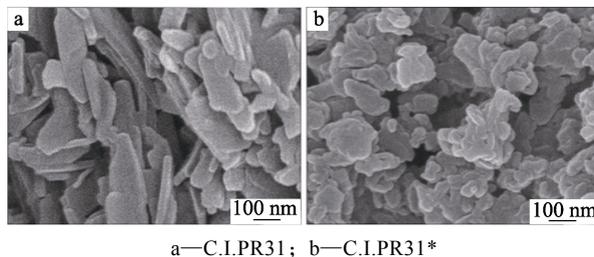
图 2 原始有机颜料 C.I.PR31 和松香酸改性有机颜料 C.I.PR31* 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of original organic pigment C.I.PR31 and C.I.PR31* treated by rosin acid

由图 2 可知，两条曲线均出现了酰胺基、硝基、甲氧基的特征峰，其中 1677 cm^{-1} 处为酰胺基中 C=O 双键的吸收峰，1644 cm^{-1} 处为 N—H 的弯曲振动吸收峰；1529 和 1480 cm^{-1} 处为硝基中 N=O 键的特征吸收峰，890 cm^{-1} 处为硝基在苯环间位 C—N 键的特征吸收峰；颜料上甲氧基的特征吸收峰出现在 1445 和 2842 cm^{-1} 处。主要峰表征的结构与设计目标物一致，由此推断 NASBS 萘环上的 C 原子已与重氮盐上一 N=N—相连生成了 C.I.PR31。二者相比，C.I.PR31* 在 3412 和 1730 cm^{-1} 处出现了—COOH 的特征吸收峰，分别为 O—H 和 C=O 的伸缩振动吸收峰，但强度都不大，主要由于颜料中—COOH 含量较低所致。—COOH 特征峰的出现，表明松香酸成功参与了 C.I.PR31 的改性，生成了目标产物 C.I.PR31*。

2.1.3 形貌及粒径分布

松香酸改性前后 C.I.PR31 的晶体形貌见图 3。



a—C.I.PR31; b—C.I.PR31*

图 3 样品的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of samples

由图 3 可知，原始 C.I.PR31 是具有长条状结构的有机颜料，在偶合过程中经过松香酸改性后颜料的晶体形貌由长条状转变为圆片状，颜料颗粒晶体成长方式、大小都发生了较大变化。颜料的晶体形

状在一定程度上能够反映颜料极性的大小, 假设颜料晶体是由若干分子平行或垂直排列构成的不同高度的三维立体, 则其取代基的位置能够影响颜料粒子的顶面和底面, 使之具有更多的极性基团, 在水性介质中显示更好的亲水性, 该部分面积用 $P(m^2)$ 表示; 而侧面只是在局部具有一定的极性, 总体呈非极性, 其面积用 $n-P(m^2)$ 表示。则极性与非极性比 (PNI) 可用 $P/(n-P)$ 表示。常见的呈棒 (针) 状的颜料晶体, 极性部分的面积 (顶底面积) 远远小于非极性部分 (侧面面积), PNI 小, 因此其在呈极性的水性介质中分散性往往不佳; 对于片状的颜料晶体, 极性部分的面积远大于非极性部分, PNI 大, 在水性介质中分散性较好。经过松香酸改性的颜料样品呈现圆片状趋势, 其极性部分的面积明显增加, 呈现较好的亲水性能, 这与接触角的测试结果相符。

采用激光粒度仪测量样品的粒径及其分布, 其结果见图 4。

由图 4 可知, 未经松香酸改性的 C.I.PR31 具有较大的粒径分布峰值和较宽的粒径分布, 分别为 200 nm 和 0.01~8.35 μm 。经松香酸改性后, C.I.PR31* 的粒径分布峰值和粒径分布宽度分别降至 78 nm 和 0.01~0.54 μm 。由此可见, 在偶合前期加入松香酸不仅能改变晶体的生长方向使其呈现圆片状, 而且能够抑制颜料晶核的生长速度, 使颜料具有较小的粒径。较小的粒径及窄的粒径分布可使 C.I.PR31* 应用于对颜料粒径要求苛刻的水性喷墨油墨^[19-23]。

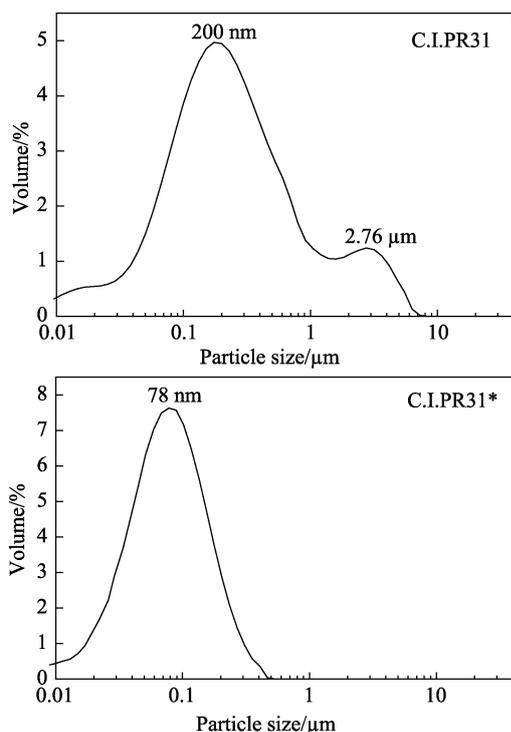


图 4 样品的粒径及粒径分布

Fig. 4 Particle size and particle size distribution of samples

2.2 二氧化硅包覆 C.I.PR31* 颜料粒子的性能

2.2.1 TEM 及润湿性分析

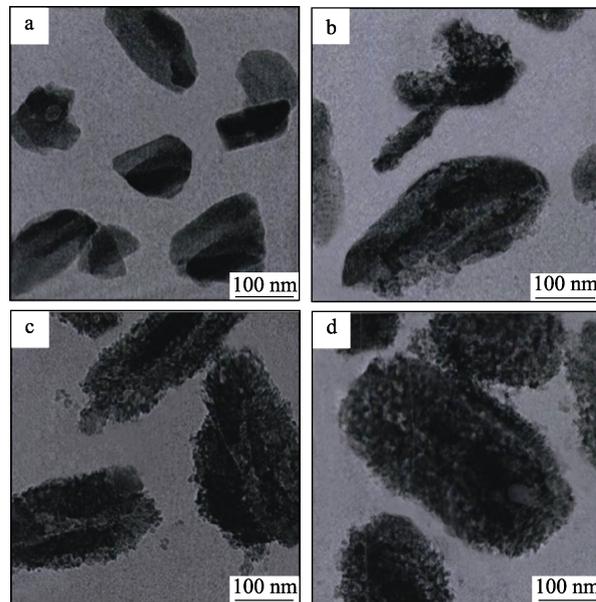
在偶合过程中经过松香酸改性的颜料晶体由长条状转变为较小粒径的圆片状 (图 3), 润湿性能得到了较大的提高。为了进一步提升有机颜料的亲水性, 采用溶胶-凝胶法, 在 PSS 和 PDADMAC 预吸附的 C.I.PR31* 乙醇分散体系中加入 TEOS。在氨催化下, TEOS 发生水解, 以 $Si(OH)_4$ 形式沉淀在颜料颗粒表面^[8]。随着反应的不断进行, 致密的二氧化硅层包覆在颜料颗粒表面。

TEOS 在氨水存在条件下反复发生的水解反应是亲核取代反应。水浓度、氨水浓度对 TEOS 的水解速度有显著影响。目前常用范围内适用于氨催化乙醇介质中的 TEOS 水解制备 SiO_2 的水解动力学公式为:

$$d[TEOS]/dt = 14.74 \exp(-22053.9/RT) [NH_3]^{1.02} [H_2O]^{1.42} [TEOS] \quad (1)$$

式中: t 为水解反应时间, min; R 是摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 是热力学温度, K; $[NH_3]$ 、 $[H_2O]$ 、 $[TEOS]$ 分别指 NH_3 、 H_2O 、TEOS 的浓度, mol/L。

C.I.PR31* 及 C.I.PR31*- $nSiO_2$ 的透射电镜照片见图 5。



a—C.I.PR31*; b—C.I.PR31*-1SiO₂; c—C.I.PR31*-2SiO₂; d—C.I.PR31*-3SiO₂

图 5 样品的透射电镜照片
Fig. 5 TEM images of samples

图 5 中, 与未经包覆的有机颜料粒子的透射电镜照片 (图 5a) 相比, 其他有机颜料颗粒粒径增大显著, 表明 SiO_2 已经成功包覆到有机颜料颗粒表面, 但包覆层外观不十分均匀。进一步测试各有机颜料样品与水的接触角, 结果见表 1。

表 1 颜料的接触角数值
Table 1 Contact angles of pigment samples

接触角/(°)	颜料样品				
	C.I.PR31	C.I.PR31*	C.I.PR31*-1SiO ₂	C.I.PR31*-2SiO ₂	C.I.PR31*-3SiO ₂
	68.5	52.8	44.6	0	0

由表 1 可知, C.I.PR31*-1SiO₂ 的接触角由 52.8° 进一步降至 44.6°, 表明 SiO₂ 包覆层能够增加颜料的亲水性, 但 1 层 SiO₂ 并不能完全包覆在颜料颗粒表面, 故其接触角降低程度有限; C.I.PR31*-2SiO₂ 和 C.I.PR31*-3SiO₂ 的接触角都降到了 0, 表明 2 层及 2 层以上的 SiO₂ 几乎能够将有机颜料颗粒表面完全包覆, 使颜料显示出完全亲水的性能。同时, 包覆 2 层 SiO₂ 后颜料颗粒的最大粒径仍然不超过喷墨印刷对油墨的粒径要求 (0.5 μm), 而其他印刷方式用油墨及涂料等对粒径的要求更加宽松。因此, 包覆 2 层 SiO₂ 即可达到使颜料完全亲水的目的, 也能够满足油墨、涂料等的应用要求。

2.2.2 XPS 分析

根据 X 射线光电子能谱计算得到的颜料颗粒表面元素 C、N、O、Si 的相对原子含量列于表 2。

表 2 颜料样品表面元素组成
Table 2 Surface element composition of pigment samples

颜料样品	相对原子含量/%				O 1s 电子结合能/eV
	C	N	O	Si	
C.I.PR31*	81.20	1.48	17.32	—	531.95
C.I.PR31*-1SiO ₂	73.45	1.19	22.46	2.90	532.20
C.I.PR31*-2SiO ₂	46.64	0.56	41.30	11.50	532.50
C.I.PR31*-3SiO ₂	44.65	0.54	42.58	12.20	532.60

注: —表示没有该项数据。

由表 2 可知经过 SiO₂ 包覆后, Si 元素和 O 元素的相对原子含量随着 SiO₂ 层数的增加而增加, 相应的 C 元素和 N 元素的相对原子含量随着 SiO₂ 层数的增加而减少, 表明随着 SiO₂ 层数的增加, 有机颜料表面覆盖的二氧化硅越来越致密。从表中数据可知, C.I.PR31*-1SiO₂ 的 Si 元素相对原子含量为 2.9%, 表明已有 SiO₂ 包覆于颜料表面; C.I.PR31*-

2SiO₂ 的 Si 元素的相对原子含量急剧升至 11.5%, C.I.PR31*-3SiO₂ 的 Si 元素的含量进一步增至 12.2%。对于 O 1s 电子结合能来说, 其数值随着 SiO₂ 层数的增加而增加, 但是所有 SiO₂ 包覆颜料 O 1s 的电子结合能都低于纯 SiO₂ 的电子结合能 (533.5 eV)^[24], O 1s 电子结合能的位移是由于 SiO₂ 粒子与聚电解质的相互作用引起的, 吸附的层数越多, SiO₂ 粒子与聚电解质的相互作用越弱。以上元素分析和 O 1s 电子结合能的结果说明 2 层 SiO₂ 已能达到有机颜料的饱和覆盖率, 这与 TEM 和接触角的分析结果相符。

2.3 颜料的色光分析

取各颜料样品 0.3 g 分别与树脂油混合研磨刮样; 另取样品 0.1 g、钛白粉 1 g 分别与树脂油混合研磨刮样。采用台式分光光度计测量刮样后的色光值, 以 Lab 色彩模型描述样品的色光信息。L 表示亮度 (Luminosity), a 表示从红色至绿色的色调范围, b 表示从黄色至蓝色的色调范围, 色光数值见表 3。其中, 以 C.I.PR31 为标准样, 颜料样品 C.I.PR31*、C.I.PR31*-1SiO₂、C.I.PR31*-2SiO₂ 和 C.I.PR31*-3SiO₂ 的色差值 ΔE 可经公式: $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ 计算获得。式中: ΔE 为被测样品与参考样品之间色差值, ΔL、Δa、Δb 为被测样品与参考样品之间明度 L 和色度指数 a、b 的差值。

由表 3 可知, 经过松香酸的改性后, 颜料样品的色光及冲淡后的色光发生了一定的变化, 从 Lab 数据看, 亮度较改性前有一定的下降, 色调与改性前相比偏向红色和蓝色方向, 色差经计算为 0.68。松香酸改性后颜料的着色力为 104.95%, 上升了约 4.95%。根据米氏散射理论 (Mie Theory) 及 Chromey Broekes 提出的以折射率计算颗粒直径和着色强度关系的理论^[25-26], 当有机颜料的粒径降低时, 着色力将得到明显提升, 其最大值一般出现在粒径为 10~100 nm 时。经过松香酸改性后颜料的粒径减小, 着色力明显增强, 与该理论预测结果相符。经 SiO₂ 包覆后颜料的亮度均有所下降, 颜色变深, a 和 b 也有降低, 且包覆层越多, 色调的偏转程度越大, 即色调越偏向绿色和蓝色方向。包覆 1 层、2 层和 3 层 SiO₂ 的颜料样品色差 ΔE 分别为 0.80、0.96 和

表 3 颜料冲淡前、后的色光值
Table 3 Color values of pigment samples before and after dilution

颜料样品	未冲淡			冲淡			色差 (ΔE)	着色力/%
	L	a	b	L	a	b		
C.I.PR31	36.87	44.45	18.11	49.80	41.52	-7.62	0	100
C.I.PR31*	36.37	44.74	17.75	51.19	40.99	-7.69	0.68	104.95
C.I.PR31*-1SiO ₂	36.20	44.56	17.68	51.05	40.87	-7.82	0.80	105.02
C.I.PR31*-2SiO ₂	36.11	44.49	17.52	50.90	40.69	-7.99	0.96	105.09
C.I.PR31*-3SiO ₂	35.08	44.36	17.47	50.76	40.62	-8.03	1.02	105.12

1.02。由以上数据分析可知, C.I.PR31*-1SiO₂ 和 C.I.PR31*-2SiO₂ 颜料样品色差均在 1.0 以内, 符合水性油墨及涂料生产的要求, 且 C.I.PR31*-2SiO₂ 的着色力达到了 105.09%, 上升了约 5.09%, 这意味着用该颜料配制水性油墨或涂料时, 不仅其表面能够被完全润湿获得良好的分散效果, 且相比原始有机颜料适当减小用量就可达到相同的着色效果。

2.4 耐热性

有机颜料的耐热性能是指颜料在受热情况下色光变化的特性, 耐热性能主要与其本身的化学结构、分子极性、相对分子质量及化学键稳定性等因素相关^[27-29]。颜料在氮气气氛中的热重分析曲线见图 6。

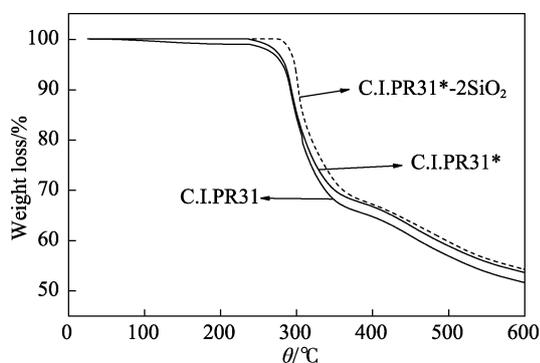


图 6 C.I.PR31、C.I.PR31* 和 C.I.PR31*-2SiO₂ 的热重分析曲线

Fig.6 TGA curves of C.I.PR31, C.I.PR31* and C.I.PR31*-2SiO₂

由图 6 可以看出, C.I.PR31、C.I.PR31*、C.I.PR31*-2SiO₂ 的 TGA 曲线趋势大体一致, 但在相同温度下, C.I.PR31* 和 C.I.PR31*-2SiO₂ 的热失重明显小于 C.I.PR31。失重 5% 时, 颜料的热分解温度 ($T_{5\%}$) 分别为 281、285 和 297 °C。最大失重率对应的温度 (T_{max}) 分别为 507、528 和 550 °C。由 TGA 曲线可知, C.I.PR31*-2SiO₂ 经过水性化处理后就具有最好的热稳定性。其 TGA 和 DSC 曲线见图 7。

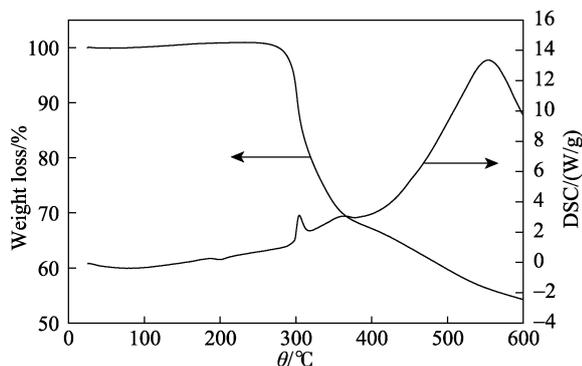


图 7 C.I.PR31*-2SiO₂ 的热重和 DSC 曲线

Fig.7 TGA and DSC curves of C.I.PR31*-2SiO₂

由图 7 可知, 在升温至 290 °C 前, C.I.PR31*-2SiO₂ 晶型基本保持不变, 之后慢慢释放水分, 重量减少, 随着温度的进一步升高, 颜料的偶氮基断裂, 重量进一步减少。其优良的热稳定性可能与分子中存在极性基团 (—NHCO—) 有关, 该极性基团利于颜料在分子间形成氢键, 可使其具有优异的热稳定性。同时, C.I.PR31 羟基上质子也可与偶氮基形成分子内氢键, 使颜料结构更加稳定。C.I.PR31*-2SiO₂ 具有最优的热稳定性, 表明包覆到颜料表面的 SiO₂ 在一定程度上能够抑制有机颜料的热分解速度, 可进一步提升颜料的热稳定性。

2.5 离心稳定性

颜料分散色浆的离心稳定性如图 8 所示。

由图 8 可知, 颜料 C.I.PR31、C.I.PR31* 和 C.I.PR31*-2SiO₂ 制备的色浆具有不同的比吸光度, 大致呈现 C.I.PR31*-2SiO₂>C.I.PR31*>C.I.PR31。原始有机颜料 C.I.PR31 制备的色浆在离心 20 min 时比吸光度为 0.0313, 40 min 时进一步降低至 0.0117, 颜料粒子几乎全部沉降; 松香酸改性后制备的色浆在离心力作用下也发生了一定的沉降, 但由于表面活性较高, 与原始有机颜料粒子相比存在亲水性基团 (—COOH 基), 利于颜料粒子的润湿和分散, 在一定程度上能够维持颜料粒子的分散稳定状态; 经松香酸改性且包覆 2 层 SiO₂ 的有机颜料制备成色浆后整体呈现最佳的离心稳定性, 这主要由于 SiO₂ 包覆层使颜料表面完全亲水, 颜料颗粒能够被完全的润湿和分散, 有效地避免了颜料颗粒间的聚集, 使分散体系呈现较好的稳定性。

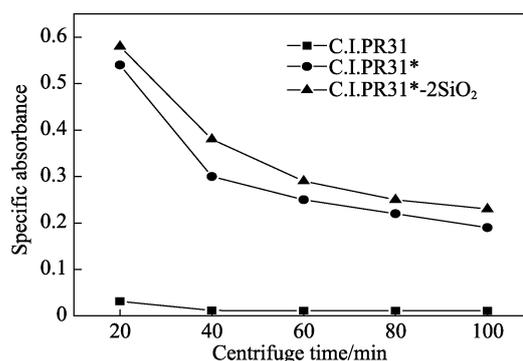


图 8 颜料离心分散稳定性比较

Fig.8 Comparison of centrifugal dispersion stability of pigment samples

2.6 流变性能

C.I.PR31、C.I.PR31* 和 C.I.PR31*-2SiO₂ 的流变性能对比如图 9 所示。

由图 9 可知, 经松香酸改性后的颜料分散色浆黏度比原始有机颜料色浆小, 且流动性明显优于原

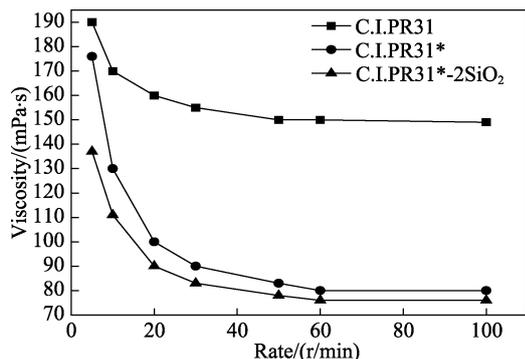


图9 颜料流变性能比较

Fig.9 Comparison of rheological properties of pigment samples

始有机颜料制备的色浆。主要由于偶合过程中松香酸阻止了晶核的进一步成长,使颜料粒子的粒径明显减小,且颗粒大小较为均匀,加之其在水性介质中亲水性好,分散稳定,明显地改善了颜料的抗絮凝性,使颜料色浆具有较好的流变性能。C.I.PR31*-2SiO₂表面完全亲水,分散性进一步提升,故与C.I.PR31、C.I.PR31*制备的色浆相比黏度更小,流变性能更佳。有机颜料用于印花色浆或油墨中时应具有较佳的流变性能。以水性油墨为例,流变性能差异导致油墨传递、转移困难;流动性过强,则印迹易铺展,网点扩大严重,影响印刷品的清晰度、层次及颜色的表现;较好的流变性能则可使网点准确呈现,且边缘清晰,图文清晰度佳。

3 结论

(1) 在偶合过程中采用松香酸对 C.I.PR31 进行改性处理可使颜料晶体形貌由长条状转呈圆片状,极性明显增强。其用量为总反应物质量的 3% 时,可使颜料与水之间的接触角由 68.5° 降至 52.8°, Zeta 电位绝对值由 14.6 mV 升至 20.7 mV, 粒径及粒径分布明显变窄,具有最佳的亲水性能。

(2) 经过松香酸改性后颜料色样偏向红色和蓝色,与标准样(C.I.PR31)相比色差(ΔE)为 0.68。冲淡后颜料的着色力为 104.95%,上升了约 4.95%; SiO₂ 的包覆层越多,色调偏转程度越大,越偏向绿色和蓝色方向。2 层及 2 层以上的 SiO₂ 几乎能够将有机颜料颗粒表面完全包覆,使颜料接触角降至 0,显示出完全亲水的性能。C.I.PR31*-2SiO₂ 的着色力可达 105.09%,提高了 5.09%,与标准样的色差(ΔE)为 0.96,符合油墨和涂料的生产要求。

(3) C.I.PR31 经过松香酸改性和 SiO₂ 包覆后热分解温度 $T_{5\%}$ 由 281 °C 升至 285 °C 和 297 °C,最大失重率对应的温度 T_{max} 由 507 °C 升至 528 °C 和 550 °C,稳定性逐步提升,表明 SiO₂ 在一定程度上

能够抑制有机颜料的热分解速度,可有效提升颜料的热稳定性。

(4) C.I.PR31*-2SiO₂ 制备的颜料色浆具有最高的比吸光度,分散稳定性好,黏度比 C.I.PR31 和 C.I.PR31* 制备的色浆小,流动性更佳。

综上所述,对颜料进行松香酸改性处理且在其表面包覆无机物 SiO₂ 能够有效地改变颜料的极性、分散稳定性、晶体堆砌方式等性能,使之更加适用于水性分散体系。

参考文献:

- [1] Zhang Qingyun (张庆云), Xie Xuehui (谢学辉), Liu Jianshe (柳建设). Research overview of microbial co-metabolism on printing and dyeing wastewater treatment: a review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2017, 36(9): 3492-3501.
- [2] Xie Xuehui (谢学辉), Liu Na (刘娜), Zhu Wenxiang (朱文祥), et al. Construction of bioaugmentation engineered bacteria and their application on dyeing wastewater decolorizing: a review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2013, 32(4): 869-873.
- [3] Bazrafshan Z, Ataefard M, Nourmohammadian F. Modeling the effect of pigments and processing parameters in polymeric composite for printing ink application using the response surface methodology [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 82(5): 68-73.
- [4] Percy M J, Michailidou V, Armes S P, et al. Synthesis of vinyl polymer-silica colloidal nanocomposites via aqueous dispersion polymerization[J]. Langmuir, 2003, 19(6): 2072-2079.
- [5] Patole A S, Patole S P, Kang H, et al. A facile approach to the fabrication of graphene/polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 350(2): 530-537.
- [6] Landfester K. Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(25): 4488-4507.
- [7] Yun K M, Suryamas A B, Hirakawa C, et al. A new physical route to produce monodispersed microsphere nanoparticle-polymer composites[J]. Langmuir, 2009, 25(18): 11038-11042.
- [8] Yuan Junjie (袁俊杰). Encapsulation of organic pigments with nano inorganic oxides and its application in coatings[D]. Shanghai: Fudan University (复旦大学), 2006.
- [9] Ali S I, Heuts J P, Hawket B S, et al. Polymer encapsulated gibbsite nanoparticles: efficient preparation of anisotropic composite latex particles by RAFT-based starved feed emulsion polymerization[J]. Langmuir, 2009, 25(18): 10523-10533.
- [10] Widiyandari H, Iskandar F, Hagura N, et al. Preparation and characterization of nanopigment-poly(styrene-co-n-butyl acrylate-co-methacrylic acid) composite particles by high speed homogenization-assisted suspension polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(2): 1288-1297.
- [11] Noshchenko O, Kuscer D, Mocioiu O C, et al. Effect of milling time and pH on the dispersibility of lead zirconatetitanate in aqueous media for inkjet printing[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(2): 297-305.
- [12] Qi Y L, Xiang B, Tan W B, et al. Hydrophobic surface modification of TiO₂ nanoparticles for production of acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer/TiO₂ composited cool materials[J]. Applied Surface Science, 2017, 419 (8): 213-223.
- [13] Liu Sisi (刘思思). Wettability and tribology properties of microscale silicon-based superhydrophobic surface[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University (北京交通大学), 2013.