

预分散 C.I. 颜料黄 14 的制备

李彬^{1,3}, 杨靓怡¹, 姜爽^{1,3*}, 吕东军^{4,5}, 张天永^{1,2,3*}, 王雪¹

(1. 天津大学 化工学院, 天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300354; 2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072; 3. 天津市功能精细化学品技术工程中心, 天津 300354; 4. 山东宇虹新颜料股份有限公司, 山东 德州 253000; 5. 山东省有机颜料清洁生产全过程控制工程技术研究中心, 山东 德州 253000)

摘要: 以 3,3'-二氯联苯胺盐酸盐 (DCB) 和邻甲基乙酰苯胺(AAOT)为原料, 在偶合反应结束后, 向制备的 C.I. 颜料黄 14 (PY14) 水分散液中添加聚乙烯蜡 (PEW), 考察了 PEW 添加量、加热温度、加热时间、搅拌转速、pH、PEW 粒径对颜料性能的影响。得到较优制备条件为 PY14 与 PEW 质量比 1.0 : 1.0、加热温度 80 °C、加热时间 20 min、40~60 目 PEW、pH=7.0、转速 250 r/min, 在该条件下制备出直径为 1~2 mm、粒径均一、具有核壳结构和疏水性能的预分散 C.I. 颜料黄 14 (预分散颜料 PY14)。预分散颜料易于从水相分离, 滤饼含水量从 PY14 颜料的 79.29%降低至预分散颜料 PY14 的 59.85%, 过滤时间为 PY14 颜料的 1/20; 分散过滤值 (FPV) 从 PY14 颜料的 0.75 MPa/g 降低至预分散颜料 PY14 的 0.06 MPa/g; 所得颜料不需经过强力粉碎, 可抑制粉尘污染的产生; 在保持与原颜料相近的色光、饱和度、鲜艳度等颜料性能前提下, 提升了颜料的着色力。

关键词: C.I. 颜料黄 14; 聚乙烯蜡; 预分散; 疏水性能; 核壳结构; 特种染料与颜料

中图分类号: TQ620.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)02-0341-07

Preparation of Pre-dispersed C.I. Pigment Yellow 14

LI Bin^{1,3}, YANG Jing-yi¹, JIANG Shuang^{1,3*}, LÜ Dong-jun^{4,5},
ZHANG Tian-yong^{1,2,3*}, WANG Xue¹

[1. Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China; 2. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China; 3. Tianjin Engineering Research Center of Functional Fine Chemicals, Tianjin 300354, China; 4. Shandong Yuhong New Pigment Co., Ltd., Dezhou 253000, Shandong, China; 5. Shandong Provincial Engineering Technology Research Center for the Whole Process Control of Organic Pigment's Cleaner Production, Dezhou 253000, Shandong, China]

Abstract: Using 3,3'-dichlorobenzidine hydrochloride (DCB) and *o*-methylacetoacetylaniline (AAOT) as raw materials, polyethylene wax (PEW) was added to the aqueous dispersion of C.I. pigment yellow 14 (PY14) after the coupling reaction. The effects of adding amount of PEW, heating temperature, heating time, stirring speed, pH value, and particle size of PEW on the properties of pigment were investigated. A pre-dispersed PY14 with a diameter of 1~2 mm, uniform particle size and nuclear-shell structure and hydrophobic property was prepared under the optimal conditions of mass ratio of PY14 to PEW 1.0 : 1.0, heating temperature 80 °C, heating time 20 min, particle size of polyethylene wax 40~60 mesh, pH=7.0, stirring speed 250 r/min. The pre-dispersed PY14 was easy to separate from the water phase. For PY14, the water content of the filter cake was 79.29%, while that was only 59.85% for the pre-dispersed PY14. The filtration time of the pre-dispersed PY14 was 1/20 of that of PY14. The filter pressure value (FPV) was reduced from 0.75 MPa/g to 0.06 MPa/g. The obtained pre-dispersed PY14 do not need to be strongly pulverized, which can restrain the generation of dust pollution. In addition, this preparation method can improve the colouring strength of pigment on the premise of maintaining the performances of pigment such

收稿日期: 2018-06-26; 定用日期: 2018-11-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180470

基金项目: 国家重点研发计划 (2017V3-0028); 天津市自然科学基金 (16JCYBJC20800); 天津市科技创新平台计划 (14TXGCCX00017)

作者简介: 李彬 (1982—), 男, 副教授, 博士生导师。联系人: 姜爽 (1987—), 讲师, E-mail: shuangjiang@tju.edu.cn; 张天永 (1966—), 教授, 博士生导师, E-mail: tyzhang@tju.edu.cn。

as color light, saturation and brilliance close to the original pigment.

Key words: C.I. pigment yellow 14; polyethylene wax; pre-dispersing; hydrophobic property; nuclear-shell structure; special dyes and pigments

Foundation items: National Key R & D Program of China (2017V3-0028); Natural Science Foundation of Tianjin (16JCYBJC20800); Science and Technology Innovation Platform Plan of Tianjin (14TXGCCX00017)

C.I. 颜料黄 14 (PY14) 是绿光黄色粉末状偶氮颜料^[1-2], 色光鲜艳、着色力强、透明度高、各项指标均良好^[3], 是联苯胺类颜料黄系列重要产品之一^[4]。但在实际生产应用中, 由于颗粒较细产生聚集, 导致过滤时间和干燥时间过长, 且易产生大量粉尘等问题, 制约了其在塑料、油墨中的应用。

为了进一步提升颜料黄性能, 已经报道了诸多对颜料黄系列的改性处理办法, 例如松香化法^[5]、衍生物表面改性法^[6]、微胶囊法^[7]、无机物改性法^[8]、细乳液聚合法^[9-10]、自由基沉淀法^[11]等。Ding^[12]等用苯乙烯-丙烯酸丁酯树脂对 C.I. 颜料黄 12 进行表面改性, 综合运用了球磨法和细乳液聚合法, 制备了复合颜料粒子, 提高了 C.I. 颜料黄 12 的耐候性、耐热性、抗紫外线的的能力。然而, 这些方法通常需要苛刻的制备条件、较为昂贵的原料等, 极大地限制了颜料黄系列的生产应用。因此, 开发出一种简便节能、绿色经济且易于进行商业化处理的颜料黄后处理方法成为主要的研究方向。

近几年, 预分散体技术是有机颜料产品深加工与商品化的重要发展趋势^[13], 是一种较前沿的生产技术, 处于普通粉状颜料生产和颜料色母粒生产的中间环节^[14]。其原理是, 对有机颜料经过一系列处理, 使其成为具备优异着色功能的高浓度新型着色剂^[15]。一般由质量分数 50%~60% 的色粉复合少量聚乙烯, 经低温分散处理而成。而聚乙烯蜡 (PEW) 作为低相对分子质量聚乙烯^[16-17], 在常温下具有优良的耐寒性、耐热性、耐化学性和耐磨性^[18-20], 可应用于预分散体技术中。近年来, 已有一些将 PEW 应用于颜料中的报道, 如任成露^[21]等通过细乳液聚合法制备聚苯乙烯包覆颜料黄 PY17 和 PEW 的三元复合乳胶粒子, 改变了颜料的热学及光学特性。然而, 关于如何将 PEW 通过水悬浊液分散过程制备 PY14 预分散颜料的研究目前鲜见报道。

本文通过向 PY14 水悬浊液中添加 PEW, 通过控制加热温度和时间等因素, 制备出预分散颜料 PY14。通过光学显微镜对预分散颜料 PY14 进行了表征。对预分散颜料 PY14 进行了颜料性能测定。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,3'-二氯联苯胺盐酸盐 (DCB, 质量分数 74%)、

邻甲基乙酰乙酰苯胺 (AAOT)、亚硝酸钠 (NaNO_2)、聚丙烯 (PP), 工业级, 山东宇虹新颜料股份有限公司; PEW, 工业级, 扬州金橡塑化工材料厂; 盐酸 (质量分数 37.5%)、尿素、乙酸钠、冰醋酸、H-酸, AR, 天津市江天化工技术有限公司; 氢氧化钠、乙二胺四乙酸 (EDTA), AR, 天津市元立化工有限公司。

日本 Olympus 公司 BX51M 型研究级反射材料光学显微镜; 日本 Shimadzu 公司 Nicolet 38 型红外光谱仪; 德国 Netzsch 公司 TG-209-F3 型热重分析仪; 美国 X-Rite 公司 Color-Eye 7000A 型测色仪; 锡山市新华橡塑机械厂 XH-401CE 型炼塑机、QLB-25T 型平板硫化机和 QB-312T 型加热熔融挤出机。

1.2 制备

1.2.1 重氮组分制备

向 250 mL 四口瓶中加入 DCB 2.8 g、质量分数 37.5% 盐酸 3.2 mL、EDTA 0.01 g、100 mL 水, 匀速搅拌 60 min。采用冰水浴, 使反应温度降至 0 °C; 另取烧杯, 用 5 mL 去离子水溶解 1.6 g NaNO_2 , 再将其以 2 滴/s 的速度滴入四口瓶中, 滴加时间控制在 2 min 内, 5 min 后用碘化钾试纸测试, 显示碘化钾试纸稍蓝, 证明亚硝酸钠过量。继续反应, 温度控制在 0~5 °C, 匀速搅拌 30 min。加入 4 g 尿素, 匀速搅拌 30 min, 用碘化钾试纸测微蓝, 证明亚硝酸钠微过量, 得到重氮盐溶液。

1.2.2 偶合组分制备

向 500 mL 四口瓶中加入 100 mL 水、NaOH 1.08 g、EDTA 0.01 g、AAOT 4.47 g, 使用叶展为 65 mm 的搅拌桨, 机械搅拌至溶解透明, 转速为 250 r/min, 反应温度在 10~12 °C, 以 1 滴/s 的速度滴入冰醋酸, 使酸析后溶液的 pH 在 5.5~6.0, 将温度调至 20 °C, 得到偶合组分。

1.2.3 正偶合反应

通过恒压滴液漏斗, 将重氮组分以 1 滴/s 的速度滴入到偶合组分中, 机械搅拌速率为 300 r/min, 历时 25~35 min, 偶合温度保持在 20~22 °C, 期间不断用 pH 试纸测量 pH。当 pH 降至 4.0 时, 加入一定量乙酸钠溶液调节 pH 至 4.2, 持续此操作, 用 H-酸溶液检验反应终点, 当渗圈显示无色时, 证明重氮组分已反应完全, 此时反应结束。用乙酸钠溶

液调节 pH 在 4.0~4.5, 再机械搅拌 30 min, 转速为 250 r/min, 升温至 85 °C, 保温 30 min。反应结束后降温至室温, 加入一定量 NaOH 溶液, 调节 pH=7, 得到 250 mL PY14 水混合物, 其中包含 5.4 g PY14。

1.2.4 标样 PY14 和预分散 PY14 制备

将上述 PY14 水混合物过滤, 水洗, 室温干燥, 可得到标样 PY14。

向上述 PY14 水混合物中加入 5.4 g PEW, 机械搅拌 30 min, 保持转速 250 r/min。升温至 55 °C, 保温 2 min, 再升温至 80 °C, 设置机械搅拌速率为 250 r/min, 保温 20 min。停止加热, 用冰水浴冷却至室温, 过滤, 水洗, 室温干燥, 可得到预分散 PY14。制备示意图见图 1。

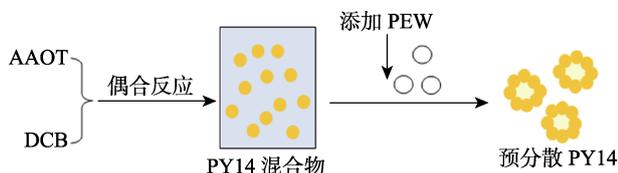


图 1 预分散 PY14 的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of pre-dispersed PY14

1.3 颜料性能测定

将 0.2 g 预分散 PY14、2 mL 邻苯二甲酸二辛酯、60 g PVC 混合调匀, 设置炼塑机温度为 130 °C, 调节两辊间距为 0.15 mm, 启动两辊机。将混合物料置于两辊之间, 开始炼 7 min 停机取下, 与 PY14 标样对比评估透明度。设置硫化机温度为 160 °C, 压力为 13.5~14.0 MPa, 时间设定为 40 s, 将炼化所得样品和标样都切成 4 cm×6 cm 小块, 将切得的样品和标样并排向上放在金属板上, 再将另一块金属板盖于其上, 放入硫化机两板之间, 扳上压力阀, 启动电机进行硫化。硫化 5 min 后取出, 冷却至室温, 取出样品用测色仪进行测试, 测出明暗度 (L^*)、红绿色 (a^*)、黄蓝色 (b^*)、色彩饱和度 (c^*)、色差 (ΔE)、着色力、透明度等数据。

将 20 g PP 和 20 g 预分散颜料添加到具有熔融泵和分配板过滤网的挤出机中, 测量出初始压力与最大压力, 根据公式 (1) 计算分散过滤值 (FPV):

$$FPV = (p_{\text{mas}} - p_s) / m \quad (1)$$

式中: p_{mas} 是最大压力, Pa; p_s 是初始压力, Pa; m 是预分散颜料中 PY14 颜料的理论质量, g。

滤饼含水量 (M_{water}) 测定: 将过滤后的湿滤饼称重, 记为 m_1 , 干燥后滤饼称重, 记为 m_2 , 根据公式 (2) 计算 M_{water} 。

$$\text{含水量} / \% = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 颜料性能影响因素考察

2.1.1 PY14 和 PEW 质量比对颜料性能的影响

按照 1.2.1~1.2.3 节的实验步骤和投料量, 制备得到 PY14 水混合物。在 40~60 目 PEW、加热温度 80 °C、加热时间 15 min、pH=7.0、转速 250 r/min 的条件下, 考察了 PY14 与 PEW 质量比对颜料性能的影响, 结果见表 1。

表 1 PY14 与 PEW 的质量比对透明度、色差、着色力、过滤时间的影响

Table 1 Effects of mass ratio of PY14 to PEW on transparency, color difference, tinting strength and filtration time

样品编号	$m(\text{PY14})$: $m(\text{PEW})$	L^*	a^*	b^*	c^*	ΔE	透明度	着色力/%	过滤时间/s
S	— ^①	86.88	-6.96	68.62	68.97	—	标准	100.00	1200
1-1	1.0 : 0.5	87.08	-7.30	67.34	67.73	1.34	相近	93.23	480
1-2	1.0 : 0.9	86.87	-6.97	68.45	68.81	0.16	低	98.93	120
1-3	1.0 : 1.0	86.87	-6.98	68.48	68.88	0.14	高	99.12	90
1-4	1.0 : 1.1	86.87	-7.06	68.48	68.77	0.16	相近	98.74	70
1-5	1.0 : 1.2	86.75	-7.08	68.11	68.47	0.29	低	98.69	165
1-6	1.0 : 1.3	86.83	-7.30	67.08	67.47	1.34	相近	94.46	210

①样品 S 为标样 PY14, 制备过程中不需添加 PEW, 以“—”表示。

由表 1 可以看出, 随着 PEW 添加量的增加, 所制备的预分散颜料明暗度先降低后升高, PY14 逐渐从绿相变成红相又变成绿相, 饱和度先升高后降低。当 PY14 与 PEW 的比为 1.0 : 1.0 和 1.0 : 1.1 时, 所得到的预分散颜料明暗度偏低、颜色鲜艳、饱和度高、整体呈现红光黄, 与标样 S (PY14) 色差更小, 透明度相近, 着色力较高。

从过滤时间来看, 随着 PEW 添加量的增多, 所得颜料的过滤时间先大幅变短后又小幅增加, 但整体趋势是使过滤时间变短, 证明 PEW 的添加有利于改善目前颜料过滤时间过长的问题。当 PY14 与 PEW 的质量比为 1.0 : 1.0 时, 过滤后可以得到直径为 1~2 mm 的圆球形颜料小颗粒, 与未经处理的颜料相比, 过滤时间大幅缩短, 约占原本过滤时间的 1/13。当 PEW 添加量继续增加时, 虽过滤时间仍较短, 但过滤后得到的预分散颜料有直径为 3~4 mm 的大球形成。这是由于添加了过多的 PEW, 导致 PEW 自身发生团聚, 不利于均一小尺寸预分散颜料的制备。由此得出结论, PY14 与 PEW 的最佳质量比为 1.0 : 1.0。

2.1.2 加热温度对颜料性能的影响

按照 1.2.1~1.2.3 节的实验步骤和投料量, 制备

得到 PY14 水混合物。在 40~60 目 PEW、PY14 与 PEW 质量比 1.0 : 1.0、加热时间 15 min、pH=7.0、转速 250 r/min 条件下,考察了加热温度对预分散 PY14 性能的影响,结果见表 2。

表 2 加热温度对透明度、色差、着色力、过滤时间的影响
Table 2 Effect of heating temperature on transparency, color difference, tinting strength and filtration time

样品编号	温度 /°C	L*	a*	b*	c*	ΔE	透明度	着色力/%	过滤时间 /s
S	— ^①	86.76	-7.07	66.95	67.33	—	标准	100.00	1200
2-1	70	87.17	-7.42	63.86	64.29	3.14	低	86.10	380
2-2	75	86.98	-7.50	64.98	65.42	2.03	高	91.20	110
2-3	80	87.02	-6.94	67.42	67.78	0.55	高	99.95	90
2-4	85	87.29	-7.44	63.78	64.45	3.23	低	84.20	220

①: 样品 S 为标样 PY14, 制备过程中不需添加 PEW, 也不需加热过程, 以“—”显示。表 3~6 同理。

由表 2 可以看出, 随着加热温度逐渐升高, 相应制备的预分散颜料明暗度先降低后升高, 饱和度先升高后降低, 颜料黄逐渐从绿相变成红相又变成绿相。当加热温度为 80 °C 时, 所得到的预分散颜料虽色相稍微偏红、明暗度较低, 但颜色鲜艳、饱和度高, 与原颜料色差更小, 透明度较好, 着色力接近 100%。

从过滤时间看, 随着加热温度升高, 过滤时间先降低后升高。加热温度为 75 和 80 °C 时过滤时间较短, 过滤速度较快, 均在 2 min 以内。当加热温度为 85 °C 时, 加热温度过高导致 PEW 熔融的过多而相互粘黏, 再与颜料相互结成大块, 不利于均一尺寸预分散颜料的制备。综上考虑, 在 75 和 80 °C 下再进行加热时间的进一步考察。

2.1.3 加热时间对颜料性能的影响

按照 1.2.1~1.2.3 节的实验步骤和投料量, 制备得到 PY14 水混合物。在 40~60 目 PEW、PY14 与 PEW 质量比 1.0 : 1.0、加热温度 75 和 80 °C、pH=7.0、转速 250 r/min 条件下, 考察了加热时间对预分散颜料性能的影响, 结果见表 3。

由表 3 可以看出, 加热温度 80 °C 普遍比 75 °C 效果好, 相同加热时间下, 加热温度为 80 °C 时得到的预分散颜料透明度更高、着色力更强、饱和度更高、色光鲜艳、色差小, 明暗度与原颜料持平。当加热温度为 80 °C 时, 随着加热时间的增加, 所得颜料明暗度先上升后下降, 饱和度先升高后降低, 透明度与原颜料相近, 着色力先增高后降低, 色差先下降后上升。综合考虑, 选取加热时间为 20 min 为最佳加热时间, 此时所得到的预分散颜料明暗度最

高、饱和度最高、色差最小, 着色力超过 100%, 透明性较好。

表 3 加热时间对透明度、色差、着色力、过滤时间的影响
Table 3 Effect of heating time on transparency, color difference, tinting strength and filtration time

样品编号	加热温度 /°C	加热时间 /min	L*	a*	b*	c*	ΔE	透明度	着色力/%	过滤时间 /s
S	—	—	86.71	-6.55	66.60	66.93	—	标准	100.00	1200
3-1	75	2	86.71	-6.55	66.60	66.93	12.43	低	58.68	310
3-2	75	20	86.71	-6.55	66.60	66.93	7.63	低	74.73	270
3-3	75	40	86.71	-6.55	66.60	66.93	1.10	相近	101.27	90
3-4	80	2	86.57	-7.98	62.04	62.55	4.79	低	86.25	80
3-5	80	20	86.84	-6.97	67.70	68.06	0.58	高	104.47	60
3-6	80	40	86.69	-7.28	65.54	65.94	1.29	相近	97.24	70

从过滤效果看, 加热温度为 80 °C 时比 75 °C 的过滤速度更快。在 80 °C 下, 随着加热时间的延长, 过滤时间逐渐变短, 但整体变化不大, 过滤时间为 PY14 样品的 1/20。因此, 选择加热温度为 80 °C、加热时间为 20 min。

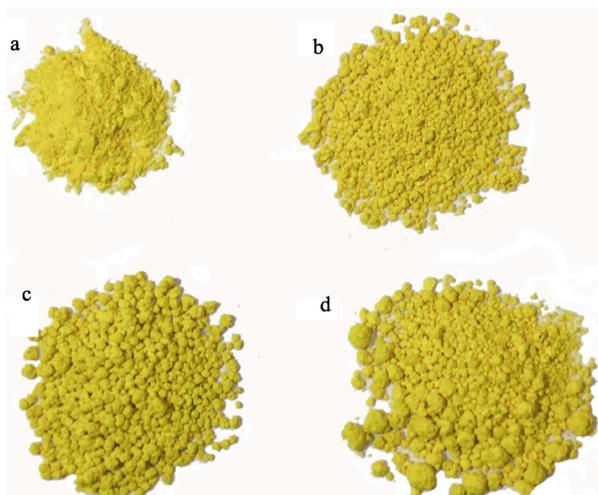
2.1.4 PEW 粒径对颜料性能的影响

按照 1.2.1~1.2.3 节的实验步骤和投料量, 制备得到 PY14 水混合物。在 PY14 与 PEW 质量比 1.0 : 1.0、加热温度 80 °C、加热时间 20 min、pH=7.0、转速 250 r/min 条件下, 考察了 PEW 粒径对预分散颜料 PY14 性能的影响, 结果见表 4。不同 PEW 粒径制备出的预分散颜料外观见图 2。

表 4 PEW 粒径对透明度、色差、着色力、过滤时间的影响
Table 4 Effect of PEW particle size on transparency, color difference, tinting strength and filtration time

样品编号	粒径 /目	L*	a*	b*	c*	ΔE	透明度	着色力/%	过滤时间/s
S	—	86.96	-7.07	67.23	67.60	—	标准	100.00	1200
4-1	20~40	87.00	-7.26	66.35	67.25	1.40	相近	94.41	120
4-2	40~60	86.99	-7.20	68.03	68.41	0.52	相近	103.00	70
4-3	全部粒径	86.99	-7.24	67.99	68.51	0.91	相近	99.90	210

由图 2 可以看出, 未添加 PEW 的 PY14 呈粉末状 (图 2a); 添加 PEW 的预分散 PY14 呈小颗粒状 (图 2b、c、d)。不同粒径的 PEW 对预分散颜料的粒径有直接影响, 使用 20~40 目 PEW 易制备得到 2~3 mm 直径的预分散颜料大颗粒, 如图 2c 所示; 使用 40~60 目 PEW 易制备得到 1~2 mm 直径的预分散颜料小颗粒, 如图 2b 所示; 使用全部粒径 PEW 易制备得到粒径不均一的预分散颜料, 如图 2d 所示。



a—未加 PEW; b—添加 40~60 目 PEW; c—添加 20~40 目 PEW; d—全部粒径 PEW

图 2 不同 PEW 粒径制备出的预分散颜料外观图

Fig. 2 Photographs of pre-dispersed pigments prepared by PEW with different particle sizes

从表 4 可以看出,不同粒径 PEW 对所制备的预分散颜料应用性能并没有太大影响,色光、透明度、着色力、色差等都与原颜料差别不大,均保持较好的颜料性能。

但从过滤时间来看,添加不同粒径 PEW 对所制备的预分散颜料过滤速度有较大影响,全部粒径的过滤速度最慢,而添加 40~60 目粒径 PEW 的预分散 PY14 过滤速度最快。

2.1.5 搅拌转速对颜料性能的影响

按照 1.2.1~1.2.3 节的实验步骤和投料量,制备得到 PY14 水混合物。在 40~60 目 PEW、PY14 与 PEW 质量比 1.0 : 1.0、加热温度 80 °C、加热时间 20 min、pH=7.0 条件下,考察了搅拌转速对颜料性能的影响,结果见表 5。

表 5 搅拌转速对透明度、色差、着色力、过滤时间的影响
Table 5 Effect of stirring speed on transparency, color difference, tinting strength and filtration time

样品编号	搅拌转速 / (r/min)	L^*	a^*	b^*	c^*	ΔE	透明度	着色力 / %	过滤时间 / s
S	—	86.62	-6.32	68.05	68.34	—	标准	100.00	1200
5-1	100	85.82	-6.91	68.45	67.89	1.07	低	90.21	310
5-2	150	86.13	-6.89	68.10	68.02	0.75	低	94.34	220
5-3	200	86.63	-6.80	67.98	68.32	0.48	相近	100.02	110
5-4	250	86.60	-6.61	67.88	68.20	0.25	高	101.16	75
5-5	300	86.80	-6.84	68.43	68.58	0.67	相近	99.79	140
5-6	400	86.93	-6.85	68.45	68.76	0.73	低	97.59	190

由表 5 可以看出,随着搅拌转速的提高,预分散颜料的明暗度逐渐提高,颜料从绿光黄逐步变成红光

黄又变成绿光黄,饱和度也在逐渐升高,色差先降低后升高,透明度先升高后降低,着色力先上升后下降,证明过快或过慢的搅拌转速均不利于预分散颜料的制备。当搅拌转速在 200~300 r/min 时,预分散颜料可以保持较好的颜料性能,当搅拌转速在 250 r/min 时,预分散颜料着色力超过原颜料着色力,达到 101.16%。

从过滤时间来看,随着转速的逐步提高,过滤速度在逐渐加快,但当转速为 400 r/min 时,因转速过快导致部分 PEW 发生自身团聚形成小石子状, PY14 并没有和全部 PEW 发生聚集,导致过滤速度变慢。实验结果显示,在 200~300 r/min 时,制备的预分散颜料 PY14 颗粒较小,因此能维持较快的过滤速度,其中以 250 r/min 的过滤时间最短。

2.1.6 pH 对颜料性能的影响

按照 1.2.1~1.2.3 节的实验步骤和投料量,制备得到 PY14 水混合物。在 40~60 目 PEW、PY14 与 PEW 质量比 1.0 : 1.0、加热温度 80 °C、加热时间 20 min、搅拌速率 250 r/min 条件下,考察了 pH 对颜料性能的影响,结果见表 6。

表 6 pH 对透明度、色差、着色力、过滤时间的影响
Table 6 Effect of pH value on transparency, color difference, tinting strength and filtration time

样品编号	pH	L^*	a^*	b^*	c^*	ΔE	透明度	着色力 / %	过滤时间 / s
S	—	86.88	-6.17	68.59	68.87	—	标准	100.00	1200
6-1	4.5	86.72	-6.46	67.86	68.17	0.80	高	98.79	100
6-2	7.0	86.81	-6.57	68.84	69.16	0.32	高	102.34	75
6-3	9.0	86.51	-5.66	73.38	73.60	0.73	相近	82.32	170

表 6 结果显示, pH 对颜料性能有较大影响。随着 pH 逐渐变大,所制备的预分散颜料明暗度先升后降,饱和度增加,颜料从红光黄逐渐过渡到绿光黄。实验证明,当 pH=7.0 时,所得到的预分散颜料明暗度较高,颜色鲜艳,颜料呈绿光黄,饱和度高,与原颜料色差小,透明度高,着色力更高,达到 102.34%。

从过滤时间来看,随着 pH 逐渐变大,过滤时间先减少后增加,当 pH=7.0 时过滤时间最短。

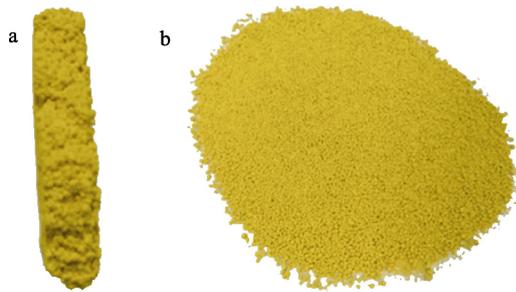
2.2 颜料性能分析

2.2.1 实拍图

编号 3-5 对应的预分散 PY14 样品干燥后实拍图见图 3。

从滤饼的截面图(图 3a)可以看出,滤饼是由均匀排列的许多预分散颜料小颗粒组成;若将滤饼用药匙背部轻拍,即可得到小颗粒状颜料,如图 3b 所示,证明滤饼质地松散,含水量较少。制备得到

的预分散颜料 PY14 与标样 PY14 相比: M_{water} 降低, 由标样的 79.29% 降低至 59.85%; 干燥时间缩短, 由标样的 48 h 缩短至 24 h (干燥温度 25 °C); 后续步骤水洗次数减少, 从标样的 4~5 次降低至 3 次, 即可除去滤饼中少部分 NaCl (每次水洗均使用 100 mL 蒸馏水)。证明制备的预分散颜料 PY14 能缩短生产的过滤和干燥时间, 减少水洗次数, 为生产节省成本。



a—滤饼的截面; b—干燥后颗粒状预分散颜料 PY14

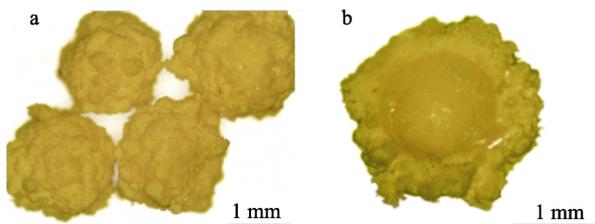
图 3 预分散颜料 PY14 的实拍图

Fig. 3 Photographs of pre-dispersed PY14

通过在塑料中的分散性测试分析可知, 标样 PY14 的过滤分散值为 0.75 MPa/g, 预分散颜料 PY14 的 FPV 值为 0.06 MPa/g, 分散性大大提高。

2.2.2 光学显微镜图

取编号 3-5 样品颗粒用光学显微镜进行观察, 结果见图 4。



a—4 个预分散颜料颗粒; b—单个预分散颜料颗粒的横截面

图 4 预分散 PY14 的光学显微镜图

Fig. 4 Light microscope of pre-dispersed PY14

如图 4a 所示, 预分散颜料 PY14 表面虽不平整, 但其粒径大致均一且呈颗粒状, 直径为 1~2 mm; 将单个预分散颜料进行人工切割, 取横截面进行光学显微镜照射, 如图 4b 所示, 预分散颜料 PY14 是由内层为 PEW 外层为颜料黄 14 的核壳结构组成: 内核呈表面平滑的圆球状小颗粒, 且颜色比外层颜料颜色稍浅, 证明内核材料是 PEW; 外壳是黄色颜料粒子。选取合理的 PEW 粒径对预分散颜料的制备有直接影响, 控制合适的加热温度和加热时间也是关键因素。

2.2.3 热重分析图

原颜料、PEW、预分散颜料的 TG 和 DTG 曲线分别见图 5、6。由图 6 可知, 原颜料有 1 个明显的失重阶段, 在 300~370 °C 内原颜料能迅速分解, 峰值在 350 °C; PEW 有 1 个熔程较宽的失重阶段, 出现在 100~520 °C, 其中, 有 2 个明显的峰值, 分别在 334 和 480 °C, 且峰值处失重速率相同; 预分散颜料有 3 个失重阶段, 第 1 个在 250~330 °C, 第 2 个在 330~390 °C, 第 3 个在 390~500 °C, 峰值分别是 320、350、480 °C, 峰值处失重速率依次降低。这是由于预分散颜料内核材料为 PEW、外壳为有机颜料, 核壳结构有利于延缓有机颜料的分解过程, 提高了有机颜料的耐热性。

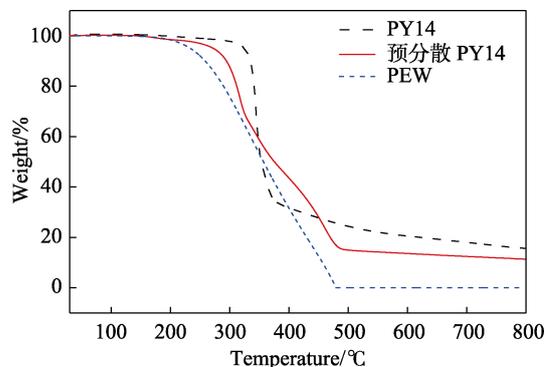


图 5 PEW 和添加 PEW 前、后颜料的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of PY14, PEW and pre-dispersed PY14

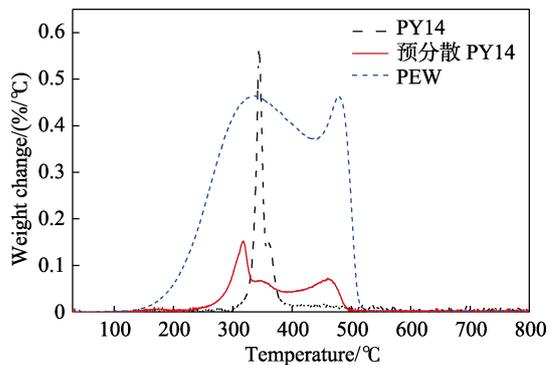


图 6 PEW 和添加 PEW 前、后颜料的 DTG 曲线

Fig. 6 DTG curves of PY14, PEW and pre-dispersed PY14

2.2.4 红外谱图

图 7 为编号 3-5 样品的红外谱图。由图 7 可知, 预分散 PY14 有原颜料和 PEW 的所有红外特征吸收峰: 1671 cm^{-1} 处强峰为原颜料中 C=O 伸缩振动峰, 1514 cm^{-1} 处为苯环特征吸收峰, 1177、1247 cm^{-1} 处为苯环间位特征吸收峰, 785 cm^{-1} 附近两个峰为苯环邻位特征吸收峰; 而 2920、2845、1456、720 cm^{-1} 处为 PEW 中 C—H 伸缩振动峰。证明预分散 PY14 由 PY14 和 PEW 组成。

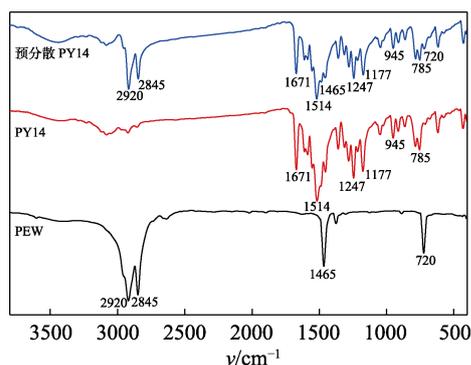


图7 PEW和添加PEW前、后颜料的红外谱图

Fig. 7 FTIR spectra of PY14, PEW and pre-dispersed PY14

3 结论

通过向 PY14 偶合反应后的水分散液中加入 40~60 目颗粒状 PEW, 可以制备直径为 1~2 mm、粒径均一、具有核壳结构的预分散颜料 PY14。预分散颜料易于从水相过滤分离, 滤饼含水量从 PY14 颜料标样的 79.29%降低到预分散颜料 PY14 的 59.85%, 过滤时间为普通 PY14 颜料(标样)的 1/20; 分散过滤值从 PY14 标样的 0.75 MPa/g 降低至预分散颜料 PY14 的 0.06 MPa/g, 分散性能大大提高; 在保持与原颜料相近的色光、饱和度、鲜艳度等性能前提下, 提升了颜料的着色力。

本技术解决了 PY14 在偶合反应后过滤过程中过滤时间长、干燥时间长的问题, 节约了洗涤用水, 且得到的预分散颜料不会产生粉尘, 节能环保, 满足了颜料性能要求, 有利于工业化生产。

参考文献:

- [1] Ding Y, Ye M, Han A, *et al.* Preparation and characterization of styrene-acrylic resin encapsulated C. I. pigment yellow 17 and charge control agent multicomponent particles[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 15(2): 315-324.
- [2] Zhou Chunlong (周春隆). Hydrogen bond properties of organic pigment molecular structure and its application[J]. *Dyestuffs and Coloration (染料与染色)*, 2016, 53(1): 1-9.
- [3] Li Zheng (李政). The synthesis and properties of new disazo condensation pigments[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2016.
- [4] Helmut P, Stephan F, Joachim K, *et al.* Improvement of dye properties of the azo pigment yellow 12 using a micromixer-based process[J]. *Organic Process Research & Development*, 2005, 9(2): 188-192.
- [5] Riddell F G, Spark R A, Fraser I F, *et al.* Effects of abietic acid derivative rosination on C. I. Pigment Yellow 13[J]. *Dyes and Pigments*, 1997, 35(3): 191-203.
- [6] Wang S, Zhou C. The effects of mixed coupling on the properties of CI pigment yellow 12[J]. *Dyes and Pigments*, 1998, 38(4): 185-193.
- [7] Xun Yujun (荀育军), Liu Younian (刘又年), Shu Wangen (舒万良), *et al.* Study on preparation of microcapsule of light fast yellow G by in-situ polymerization[J]. *Textile Auxiliaries (印染助剂)*, 2003, 20(6): 13-16.
- [8] Cao L, Fei X, Zhao H, *et al.* Inorganic-organic hybrid pigment fabricated in the preparation process of organic pigment: Preparation and characterization[J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 119(3): 75-83.
- [9] Li G, Meng S, Feng Y. Encapsulation of modified pigment yellow 110 (PY110) for electrophoretic display[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(15): 2261-2267.
- [10] Zhang Lianbing (张连兵), Fang Kuanjun (房宽峻), Zhang Xia (张霞), *et al.* Preparation of polymer-encapsulated organic pigment with azo structure[J]. *Textile Auxiliaries (印染助剂)*, 2011, 28(2): 25-28.
- [11] Yao Dandan (姚丹丹), Fu Shaohai (付少海). Preparation of ultrafine encapsulated pigment dispersion by free-radical sediment polymerization[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2010, 31(6): 81-84.
- [12] Ding Y, Ye M, Han A, *et al.* Preparation and characterization of encapsulated CI pigment yellow 12 via ball-milling and mini-emulsion polymerization[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 117: 69-75.
- [13] Zhou Chunlong (周春隆). Research in pigment preparations and pre-dispersed technology[J]. *Coatings Technology and Abstracts (涂料技术与文摘)*, 2012, 33(9): 19-24.
- [14] Kuroda A, Matsumoto Y. Manufacture of coloring microparticle dispersion used for manufacturing aqueous ink, involves mixing raw material monomer, surfactant, and water, obtaining pre-emulsion, and supplying pre-emulsion to pigment pre-dispersion: JP2017218546A[P]. 2017-11-14.
- [15] Yan Xueying (严雪英). Dispersion of color masterbatch & single pigment dispersion[J]. *Shanghai Plastics (上海塑料)*, 2008, 142(2): 22-24.
- [16] Yi Huiqin (伊辉芹). The production and application of polyethylene wax[J]. *Science and Technology Vision (科技视界)*, 2014, 123(12): 52.
- [17] Ciesinska W, Liszynska B, Zielinski J. Selected thermal properties of polyethylene waxes[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(3): 1439-1443.
- [18] Zhang Zhenliang (张振量), Wang Yu (王禹), Xiang Suyun (项素云), *et al.* The performance and application of polyethylene wax[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2002, 13(6): 50-53.
- [19] Qi Shujing (齐姝婧), Han Yongxi (韩勇锡), Liu Chen (刘晨), *et al.* Technology progress and application prospect of PE wax[J]. *Elastomerics (弹性体)*, 2013, 23(4): 84-88.
- [20] Guo Liangyu (郭良玉), Liu Dayu (刘大煜), Wu Lifeng (吴立峰), *et al.* Application of poly-ethylene wax in color masterbatch[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 1998, 22(3): 33-37.
- [21] Ren Chenglu (任成露), Ye Mingquan (叶明泉), Han Aijun (韩爱军). Preparation of PY-17/polyethylene wax/PS composite latex particles by mini-emulsion polymerization[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2014, 33(6): 1551-1555.