

铜金粉表面改性技术的研究

王 蓉, 赵麦群, 白艳霞

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 为了提高铜金粉的表面光泽度采用3种表面活性剂对铜金粉进行表面改性研究, 从而证明降低粘料对铜金粉的润湿性, 可提高粉末在粘料中的漂浮性能, 有效提高铜金粉颜料的印金光泽度。探明了铜金粉颜料化处理的原理和努力的方向。同时分析了表面活性剂的种类及其浓度对铜金粉印金光泽度的影响。结果表明, 铜金粉的润湿性随表面活性剂浓度变化而存在极值点; 复合改性剂比硬脂酸系列的改性剂能更好的降低铜金粉的润湿性。

关键词: 铜金粉; 表面活性剂; 表面改性; 润湿性; 光泽度

中图分类号: TQ624 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2005)05-0020-04

Study on Surface Modification of Bronze Powder

WANG Rong, ZHAO Mai-qun, BAI Yan-xia

(School of Materials Science and Engineering Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to give the particularly bright visual effect, the surface modification of bronze powder were done by using three kinds of surfactants to improve the floating degree of the powder in the application medium. It shows that the degree of floatage in vehicle system will depend on the ability of that vehicle system to wet the flakes; the greater the wetting, the poorer the floating. It proves up the principle of bronze powder treatment and the direction for getting quality bronze powder. The kinds and concentrations of surfactant influencing print glossiness of bronze powder were analyzed. The results indicate that bronze powder will have the lowest wetting degree at the optimum concentration of surfactant, and bronze powder modified with the third kind of surfactant has the highest print glossiness.

Key words: bronze powder; surfactant; surface modification; wetting; glossiness

铜金粉是以铜锌合金为原料, 经过特殊的机械加工和表面化学处理而制得的具有鳞片状结构、能够在粘料中漂浮、呈现黄金光泽、具有颜料性质的一种金属颜料^[1]。金属颜料的漂浮性能是有别于其它无机颜料的最为独特的性能之一。对于铜金粉, 漂浮值的大小直接与其光泽度高低相关, 漂浮性越好,

光泽度越高^[2]。目前, 国产铜金粉与进口铜金粉相比, 最大的差距就是铜金粉印刷后的光泽度较低^[3]。因此, 利用颜料表面处理技术, 对铜金粉进行表面处理, 改变颜料的表面特性, 改善其在粘料中的表现行为, 才有可能提高国产铜金粉的光泽度^[4-5]。本文结合表面活性剂作用原理, 对铜金粉的表面处理原理和技术进行了初步的探讨。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

铜金粉: 河南鑫星金粉厂, 工业品;

乙酸乙酯: 天津市塘沽区德华试剂厂, 分析纯;

改性剂 A: 硬脂酸, 上海曹杨二中化工厂, 分析纯;

改性剂 B: 硬脂酸盐, 实验室合成;

改性剂 C: 复合改性剂, 实验室合成。

1.2 铜金粉的表面处理

取一定量的铜金粉, 加入表面活性剂, 用量按粉末总量计。在 JT-6808 小型抛光机上进行抛光处理, 通过机械摩擦和活化作用, 使表面活性剂均匀有效地吸附于铜金粉表面。

1.3 铜金粉润湿性测量

铜金粉进行表面处理的目的是为了提高粉末在粘料(即调金油)中的漂浮性能。调金油主要是由溶剂和成膜树脂调制而成, 其中溶剂一般选用乙酸乙酯^[6]。铜金粉在粘料体系中的漂浮程度将取决于该体系对颜料的润湿性, 润湿性越差, 漂浮性越好^[2]。要使粉末能在溶剂中产生良好的漂浮, 可通过降低溶剂对铜金粉的润湿性来提高铜金粉的漂浮能力。

根据润湿性理论, 只有表面能足够高的固体才可能被液体所润湿^[7]。因此, 在本试验中, 通过对铜金粉的表面处理, 降低粉末的表面能, 从而使溶剂对粉末的润湿性变差, 以达到提高铜金粉在粘料中的漂浮程度的目的。粉末润湿性的直接表征参数是

收稿日期: 2005-01-05

第一作者简介: 王蓉(1980-), 女, 硕士研究生。

界面接触角。接触角越大,润湿性越低。在试验中,采用透过平衡法测量铜金粉的润湿性,测量仪如图1所示。通过测定液体在固定装填密度的粉体柱中液面上升一定高度 h 所用的时间 t ,作 h^2-t 图,制得相应的直线^[8]。该直线斜率越小,接触角越大,粉末越难被润湿。

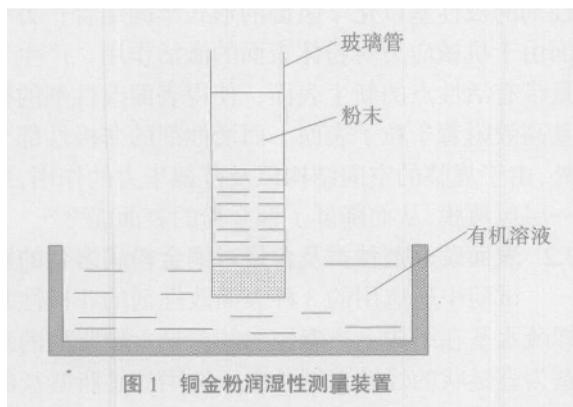


图1 铜金粉润湿性测量装置

1.4 铜金粉在粘结料中的表现行为

为了再现铜金粉在粘结料中的表现行为,我们采用如下方法制样:将铜金粉与粘结料按一定的比例混合后,在高级道林纸上刮样,选取某一区域切割试样,借助 JEOL JSM-840 型扫描电镜观察刮样正面的微观形貌,即可观察到铜金粉在粘结料中的表现行为。

1.5 刮样光泽度的测量

取少量的铜金粉放入小烧杯中,滴入适量的溶剂,经过充分搅拌,再按溶剂量以 1:1 的质量比加入调金油配制成金墨,用刮板在铜板纸上进行刮样,并让其自然风干,制成测量光泽度的试样,用 KGZ-IC 型光泽度仪测量试样的光泽度。

2 试验结果

2.1 铜金粉的润湿性

图 2、3、4 分别为改性剂 A、B、C 以不同浓度处理后的铜金粉在乙酸乙酯中的 h^2-t 图。由图 2、3、4 可见,随着改性剂含量的增加,直线的斜率发生改变。当改性剂含量小于 0.4% 时,直线的斜率随着改性剂含量的增加而减小,说明铜金粉的润湿性逐渐变差;当改性剂含量超过 0.4% 时,直线的斜率随着改性剂含量的增加而增大,说明粉末的润湿性逐渐增强。因此,用这 3 种改性剂处理粉末时,随着改性剂含量的增加,铜金粉的润湿性先下降,后逐渐升

高,当改性剂含量在 0.4% 时,铜金粉的润湿性最低。

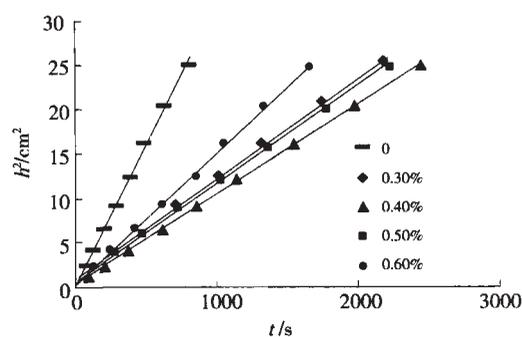


图2 改性剂 A 对铜金粉润湿性的影响

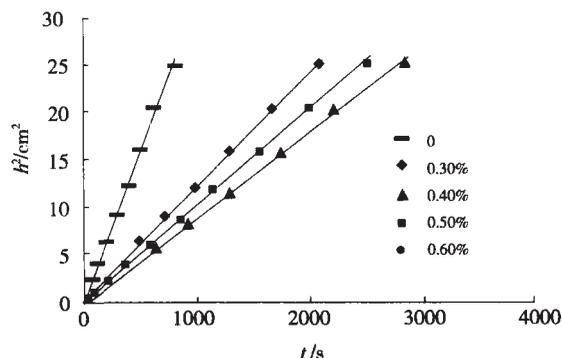


图3 改性剂 B 对铜金粉润湿性的影响

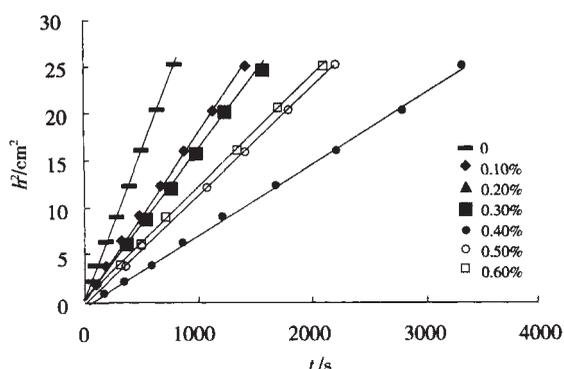


图4 改性剂 C 对铜金粉润湿性的影响

1.2 表面处理试剂改性效果比较

在改变铜金粉润湿性时,使用不同种类的表面活性剂以及变化改性剂的浓度,可以得到不同的效果。为了准确比较这 3 种表面改性剂改变铜金粉润湿性的效果,作改性剂的种类、浓度与 h^2-t 图中直线斜率的关系,如图 5 所示。可以看出,三者的浓度变化对铜金粉润湿性的影响规律基本一致,但当浓度都为 0.4% 时,铜金粉的润湿性直线斜率却不尽相同,可知这 3 种改性剂在降低铜金粉润湿性的能力上依次排序为:改性剂 C > 改性剂 B > 改性剂 A。

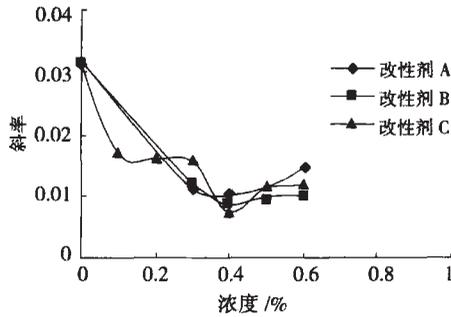
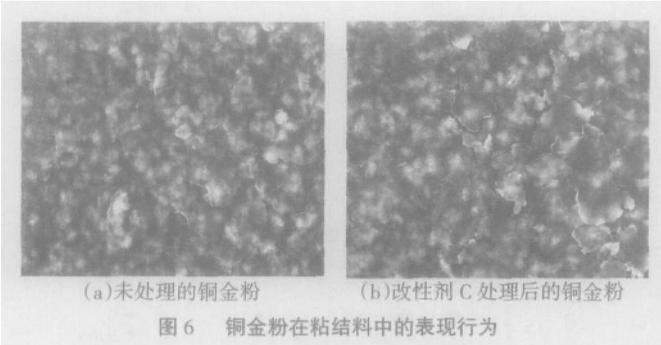


图 5 表面改性剂对铜金粉润湿性影响的比较

2.3 铜金粉在粘结料中的表现行为

铜金粉颜料在粘结料中分布的扫描电镜照片如图 6 所示。图 6(b)为改性剂 C 处理后的铜金粉,图 6(a)为未处理的铜金粉。由图可见,使用复合改性剂 C 处理的铜金粉在粘结料中的微观形貌大部分明显呈现出鳞片状均匀分布,且鳞片相对较为清晰干净;而未处理的铜金粉,鳞片模糊不清,有明显的团聚现象,墨层也显得厚实。



2.4 铜金粉的光泽度

未处理的铜金粉以及分别使用改性剂 A、B、C 处理后的铜金粉光泽度测试结果见表 1, 其中改性剂含量均为 0.4%。从表 1 可以看出,使用复合改性剂 C 处理铜金粉,光泽度比未处理的铜金粉提高了 85%。

3 分析与讨论

3.1 铜金粉的表面改性机理

表面活性剂是一类具有两亲结构的有机物,它

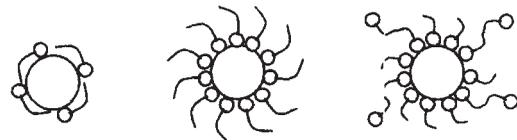
表 1 铜金粉的光泽度

名称	光泽度测量值						平均值
未处理的铜金粉	49.2	50.2	50.4	50.1	51.0	50.9	50.3
改性剂 A 处理后的铜金粉	75.3	76.7	76.7	74.7	73.7	74.3	75.2
改性剂 B 处理后的铜金粉	86.9	87.7	88.7	88.8	90.6	93.1	89.3
改性剂 C 处理后的铜金粉	94.2	94.7	94.0	92.8	91.0	91.8	93.1

的分子是由非极性的憎水基和极性的亲水基两部分构成的,且这两部分处于分子的两端,形成不对称结构^[9]。铜金粉的表面改性就是通过使用这种有机表面改性剂在粉体粒子表面进行物理或化学吸附来完成的。在铜金粉的表面处理过程中,一方面粉末粒子本身所含有的极性基或者表面的自由质子与表面活性剂的极性基以化学氢键的形式牢固结合;另一方面由于机械应力对粉体表面的激活作用,产生了大量带有活性点的新生表面,使得表面改性剂的极性基高效附着于粒子表面。而活性剂的非极性部分向外,由于规整的空间结构以及范德华力的作用,形成一层包覆膜,从而降低了铜金粉的表面能^[10-12]。

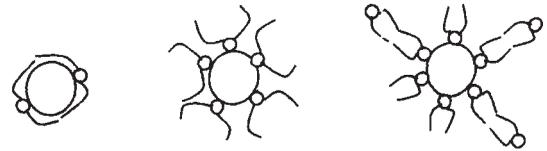
3.2 表面改性剂种类及含量对铜金粉润湿性的影响

试验中所选用的 3 种表面改性剂的非极性基团即疏水基在结构上有着较大的差异:硬脂酸的疏水基为直链状的烃链,试验中所选用的硬脂酸盐的疏水基带有双链结构,而复合改性剂 C 的疏水基烃链上带有分支结构。表面活性剂的浓度也会对铜金粉的润湿性能产生影响,随着改性剂浓度的增加,改性剂在粉体粒子表面的吸附经历了一个由不完全包覆→单分子层定向排列→双层吸附的过程,从而使得铜金粉的表面能先降低再升高,润湿性能由差变好。对于试验中所选用的 3 种改性剂,我们可以通过如图 7~9 所示的吸附模型来进行说明,为了说明方便在此假设粉末为球状。



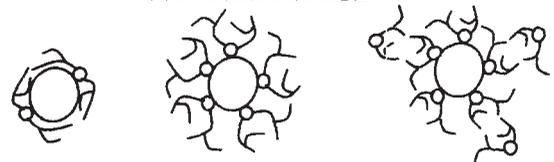
(a)不完全包覆 (b)单分子层定向排列 (c)双层吸附

图 7 改性剂 A 吸附过程



(a)不完全包覆 (b)单分子层定向排列 (c)双层吸附

图 8 改性剂 B 吸附过程



(a)不完全包覆 (b)单分子层定向排列 (c)双层吸附

图 9 改性剂 C 吸附过程

从上述试验结果和吸附模型可以看出,当改性剂在粉体表面形成单分子层定向排列,即改性剂的非极性基团朝向气相时,粉体的表面能可降至最低;也正是由于改性剂结构上的差异,导致了在相同浓度的情况下,带有分支结构的改性剂C在改变铜金粉润湿能力方面强于改性剂A、B,能够更好地降低粉末的表面能并有效地阻止了粉末间的团聚,从而提高了铜金粉在粘结料中的漂浮性,改善了铜金粉的光泽度。

3.3 铜金粉定向排列机理

铜金粉能够在粘结料中定向排列的原因是片状颜料经表面处理后,赋予颜料在粘结料中定向排列和漂浮的能力。铜金粉在表面改性的过程中,选用适当的表面活性剂在机械力化学效应的作用下,使粉末粒子表面吸附一层改性剂膜。例如:用硬脂酸作改性剂时,在粉末粒子表面就会吸附一层硬脂酸膜,硬脂酸的极性基团羧基朝向铜金粉的表面,非极性基团羟基朝向气相,羟基具有低表面能的特性。这种改性作用降低了粉末粒子的表面能,使其在粘结料中具有一定的漂浮性,随着溶剂的不断挥发,湿膜收缩并挤压片状颜料,使之形成与底材表面平行的取向^[1,4]。

铜金粉在粘结料中的表现行为与其光学性能密切相关。由于铜金粉颜料与底材呈平行排列,从而覆层具有很高的反射性,粉末排列得越整齐,镜面效应就越显著。图6(b)清晰地反映出经改性剂C处理的铜金粉在粘结料中的定向性较好,粉末的团聚现象较处理前的铜金粉有明显改善,鳞片清晰可见,从而使铜金粉获得很好的印金光泽度。

4 结 论

(1)铜金粉表面颜料化改性的原理就是降低粘结料对粉末的润湿性,提高铜金粉在粘结料中的漂浮性和印金光泽度。

(2)随着改性剂浓度的增加,铜金粉的润湿性先降低后升高,在改性剂浓度为0.4%时,铜金粉的润湿性取得最小值。

(3)在相同浓度的条件下,3种改性剂在降低铜金粉润湿性的能力上依次排序为:改性剂C>改性剂B>改性剂A。

(4)经改性剂C处理的铜金粉在粘结料中的定向性较好,与未处理的粉末相比印金光泽度提高85%。

参考文献 (Reference):

- [1] 赵麦群,张 颢.凹印用铜金粉的物理性能[J].中国有色金属学报,2002,12(4):749-752.
ZHAO M ai-qun,ZHANG Hao.Physical properties of bronze powder in taglioprinting[J].The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2002,12(4):749-752.(in Chinese)
- [2] Ian Wheeler. Metallic Pigments in Polymers[M]. United Kingdom: Rapra Technology Limited,1999.47.
- [3] 周锦鑫,郑裕生,黄永昌.我国铜金粉生产技术的现状与存在问题浅析[J].化学世界,1999,56(9):498-500.
ZHOU Jin-xin,ZHENG Yu-sheng,HUANG Yong-chang. Situation and questions of production technology of bronze powder in China[J]. Chemistry World,1999,56(9):498-500.(in Chinese)
- [4] 赵麦群,张 颢.影响凹印铜金粉印金光泽度的主要因素[J].粉末冶金技术,2003,21(3):140-144.
ZHAO M ai-qun,ZHANG Hao,WANG Rong.Essential factors affecting the print glossiness of bronze powder in taglioprinting[J]. Powder Metallurgy Technology,2003,21(3):140-144.
- [5] 朱骥良,吴申年.颜料工艺学[M].北京:化学工业出版社,2002.
ZHU Ji-liang,WU Shen-nian.Pigment Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2002.(in Chinese)
- [6] 朱仁发,张悠金,熊建利.酯溶性凹印调金油的研制[J].安徽化工,1997,(3):18-19.
ZHU Ren-fa,ZHANG You-jin,XIONG Jian-li. Development of ester-soluble mixing ink for taglioprinting[J]. Anhui Chemical Industry, 1997,(3):18-19.(in Chinese)
- [7] 赵国玺,朱步瑶.表面活性剂作用原理[M].北京:中国轻工业出版社,2003.
ZHAO Guo-xi,ZHU Bu-yao.Mechanism of Surfactants[M]. Beijing: China Light Industry Press,2003.(in Chinese)
- [8] 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理[M].北京:化学工业出版社,2003.
XIAO Jin-xin,ZHAO Zhen-guo.Application Principles of Surfactants [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2003.(in Chinese)
- [9] 梁治齐,陈 溥.氟表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
LIANG Zhi-qi,CHEN Pu. Fluorine Surfactants[M]. Beijing: China Light Industry Press,1998.(in Chinese)
- [10] 郭广生,戴 恒,薛春余.无机粉体表面处理技术及应用[J].化工新材料,1997,(11):21-23.
GUO Guang-sheng,DAI Heng,XUE Chun-yu.Surface modification of inorganic materials and application[J]. New Chemical Materials, 1997,(11):21-23.(in Chinese)
- [11] 卢寿慈.粉体加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
LU Shou-ci.Powder Processing Technology[M]. Beijing: China Light Industry Press,1999.(in Chinese)
- [12] 蔡水洲.天然氢氧化铝的表面改性[J].非金属矿 2001 24(增刊):23-24.
CAI Shui-zhou.Modification of natural aluminum hydroxide[J]. Non-metallic Minerals,2001,24(spl):23-24.(in Chinese)