

基于铝锆偶联剂 TL-3A 对 γ - Al_2O_3 颜料改性的研究

郭凌华, 朱倩, 王志杰

(陕西科技大学 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 西安 710021)

摘要 活性氧化铝(γ - Al_2O_3) 颜料凭借其表面积大、密度小、白度高、结构软、印刷性能良好等特点, 在涂布纸中得到了广泛的应用。但颜料存在易团聚、在水中分散性差的问题。本研究采用 TL-3A 偶联剂对 γ - Al_2O_3 颜料表面进行改性, 通过正交试验和单因素实验相结合的方式确定最佳改性条件。实验结果表明: 各因素对多分散系数 PDI 的影响顺序为偶联剂的添加量 > 改性时间 > 改性温度; 改性的最佳条件包括偶联剂添加量为 γ - Al_2O_3 的 2.0wt%, 改性时间是 30min, 改性温度是 50℃。扫描电镜图结果显示, 改性后 γ - Al_2O_3 的分散性得到了很大改善, 有利于水性涂料的配制。

关键词 γ - Al_2O_3 颜料; 偶联剂; 改性; 扫描电镜图; 分散性

中图分类号 TQ314.2; TQ624

文献标识码 A

文章编号 1674-5752(2013)02-56-04

Research on Modification of γ - Al_2O_3 Pigment Based on Coupling Agent TL-3A

GUO Ling-hua, ZHU Qian, WANG Zhi-jie

(Shaanxi Province Key Laboratories of Papermaking Technology and Specialty Paper Development,
Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract γ - Al_2O_3 namely activated alumina or alumina gel is widely used as a pigment in the inkjet paper at present. But it is easy to come out a particles agglomeration problem to restrict its application. In this paper, γ - Al_2O_3 was modified by coupling agent TL-3A to improve its dispersion in water. The parameters of addition quantity of coupling agent, modification time and modification temperature were discussed. Optimum modification conditions were studied by combining orthogonal experiment with single factor experiment. The results showed that the addition quantity of coupling agent plays the most important role among three experiment factors. The optimum modification conditions included that addition quantity of coupling agent is 2.0wt%, modification time is 30min, modification temperature is 50℃. The SEM images proved that the dispersion of modified γ - Al_2O_3 is improved. It is beneficial to prepare the water-borne coatings.

Key words γ - Al_2O_3 pigment; Coupling Agent; Modification; SEM image; Dispersion

0 引言

活性氧化铝(γ - Al_2O_3) 颜料凭借其表面积大、密度小、白度高、结构软、印刷性能良好等特点, 在涂布纸中得到了广泛的应用。以 Al_2O_3 ^[1] 为颜料的涂布纸,

其光泽度及印刷色彩密度比其他颜料涂布纸要高^[2], 所以其广泛应用于喷墨纸张生产中。但目前 γ - Al_2O_3 颜料颗粒使用时存在分散性不佳、容易团聚^[3] 的缺点。具有两性结构的偶联剂^[4], 其分子中一侧的无机基团可以与 γ - Al_2O_3 颗粒表面形成强有力的化学键合而快速吸附在 γ - Al_2O_3 颗粒表面, 而此时分子中另一侧的有机基

收稿日期: 2012-06-04 修回日期: 2013-01-04

项目来源: 陕西省教育厅省级重点实验室科研计划项目——转移印花纸涂饰层的研究开发(No. 11JS018)

陕西科技大学校级自选科研项目——转移印花转移胶的研究开发(No. ZX11-04)

团就在 γ - Al_2O_3 颗粒表面朝外排列, 使得 γ - Al_2O_3 颗粒之间的团聚作用大大减少, 起到了很好的分散降粘作用, 可改善 γ - Al_2O_3 颜料在水中的分散性, 使其更好地应用于涂料配制。

本研究采用具有两性结构的偶联剂 TL-3A 对 γ - Al_2O_3 颜料进行表面改性, 将改性后的 γ - Al_2O_3 颜料应用于彩色喷墨打印纸涂层中, 其有机基团可与喷墨墨水发生化学反应, 提高墨水在纸上的固着力, 从而增强打印图像的清晰度, 改善彩色喷墨打印的质量^[5]。

1 实验条件及方法

1.1 实验原料与试剂

γ - Al_2O_3 颜料(浙江省明矾石研究所); TL-3A 偶联剂(重庆高耀科技有限公司)。

1.2 实验仪器与设备

电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司), 分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司), KH-600DE 台式数控超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司), 马尔文 ZEN3690 型粒度分析仪(马尔文仪器有限公司), 超纯水制备仪(威立雅水处理技术(上海)有限公司), DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司), Quanta 200 环境扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司)。

1.3 实验方法

取一定量的偶联剂 TL-3A 配成质量浓度为 1wt% 的水溶液; 再称取一定量的 γ - Al_2O_3 , 加入 TL-3A 水溶液。放入 80W 超声波清洗器中, 进行分散实验处理。相应时间后取出, 静置 24h, 测量悬浮液的粒径。剩余产物移入 (105 ± 2) °C 干燥箱中进行干燥, 即得到改性 γ - Al_2O_3 颜料。

2 γ - Al_2O_3 最佳改性条件的研究

采用正交试验和单因素实验相结合的方法研究偶联剂 TL-3A 对 γ - Al_2O_3 改性的最佳条件, 并用多分散系数 PDI (Polydispersity Index) 对改性效果进行评价。PDI 是粒径分布宽度的量度。若 PDI 小于 0.5, 表示溶液的分散效果好, PDI 越小越好; 若 PDI 大于 0.5, 表示分散

效果不理想。

2.1 正交试验

偶联剂 TL-3A 对 γ - Al_2O_3 改性效果的主要影响因素有改性温度、改性时间和偶联剂的添加量^[6], 根据前面的研究经验, 本试验采用 3 因素 3 水平正交试验法(见表 1), 选取适当的试验条件探讨偶联剂的添加量(占 γ - Al_2O_3 的质量百分比)、改性时间和改性温度 3 个因素对偶联剂改性效果的影响。

表 1 因素水平表

Tab.1 Factors and levers

因素 水平	A 偶联剂的 添加量 (wt%)	B 改性时间 (min)	C 改性温度 (°C)
1	1.0	30	42
2	1.5	60	61
3	2.0	90	78

以多分散系数 PDI 为目标参数, 正交试验设计方案及 PDI 测试结果见表 2, 再对其进行极差分析以考察各因素的影响, 直观分析见表 3。

表 2 正交试验设计方案及结果

Tab.2 Orthogonal experiments and results

因素 试验号	A	B	C	PDI
1	1	1	1	0.281
2	1	2	2	0.302
3	1	3	3	0.305
4	2	1	2	0.291
5	2	2	3	0.289
6	2	3	1	0.400
7	3	1	3	0.267
8	3	2	1	0.275
9	3	3	2	0.259

表 3 正交试验结果直观分析

Tab.3 Intuitive analysis on results of orthogonal experiments

分析指标	考核指标		
	A	B	C
\bar{K}_1	0.888	0.839	0.956
\bar{K}_2	0.980	0.866	0.852
\bar{K}_3	0.801	0.964	0.861
k_1	0.296	0.280	0.319
k_2	0.327	0.289	0.284
k_3	0.267	0.321	0.287
极差 R	0.179	0.125	0.104
因素主次	ABC		
优选方案	$A_3B_1C_2$		

为了进一步考察偶联剂添加量、改性温度、改性时间3个因素对PDI的影响,根据表3做各试验因素对PDI的影响趋势图,如图1。

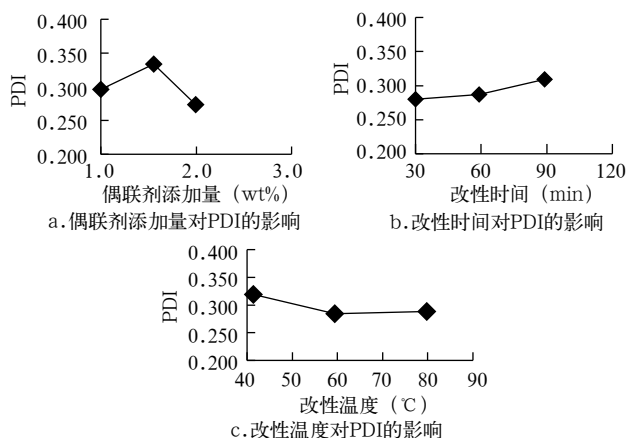


图1 PDI影响趋势图
Fig. 1 Trend graphs of effect on PDI

由表3可知偶联剂TL-3A对 γ - Al_2O_3 改性的最佳试验方案为 $\text{A}_3\text{B}_1\text{C}_2$,各因素对PDI的影响如下: $\text{A} > \text{B} > \text{C}$,即偶联剂添加量的影响最为显著,改性温度对改性效果的影响最小。由图1可知,当偶联剂的添加量为2.0 wt%时,PDI最小,粒子的分散效果最好(如图1a);改性时间对溶液PDI的影响也比较显著,在超声波的作用下,PDI随改性时间的增长而增大(如图1b),这说明改性时间越长,反而可能导致 γ - Al_2O_3 颗粒发生团聚,这可能与 γ - Al_2O_3 本身的性质有关;改性温度对溶液PDI同样也存在一定的影响,在一定范围内,随着改性温度的升高,PDI不断减小(如图1c),分散效果越来越好,但随着温度的继续升高,改性温度达到61°C时,PDI趋于不变,这说明在超声波的作用下, γ - Al_2O_3 改性已经完成,继续升高温度,对粒子的分散程度作用不大。因此,偶联剂改性 γ - Al_2O_3 的最佳工艺条件是:偶联剂添加量为 γ - Al_2O_3 的2.0wt%,改性时间为30min,改性温度为61°C。在此条件下多分散系数PDI最小,粒子在溶液中的分散效果最好。

在正交试验的基础上,还需对试验结果进行单因素实验验证才能得到偶联剂TL-3A对 γ - Al_2O_3 改性的最佳条件。

2.2 单因素实验

在正交试验的基础上对影响偶联剂TL-3A改性 γ - Al_2O_3 效果的主要参数进行单因素实验分析。实验结果如图2所示。

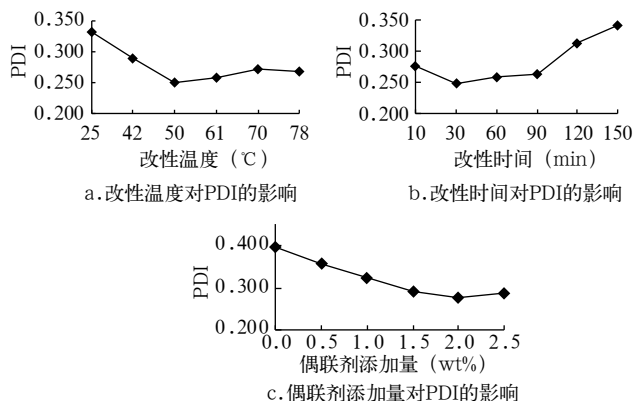


图2 单因素实验结果
Fig. 2 Results of single factor experiment

由图2a可以看出,当改性温度低于50°C时,体系的PDI随着温度的升高逐渐降低;当改性温度为50°C时,体系的PDI可达到最小值0.251;当超过50°C时,PDI随着温度的升高而逐渐增大直至趋于平缓。这是由于温度过低,偶联剂反应的活性降低,与 γ - Al_2O_3 颗粒结合的分子少,因而体系的分散性不太理想,随着温度的升高,偶联剂活性随之增强,体系逐渐被分散;但是并不是温度越高分散效果越好,温度过高反而不利于偶联反应的进行,并可能使本来已经分散开的颗粒又重新团聚起来,因而导致体系的PDI升高,体系分散性变差。所以,最佳的改性温度为50°C。

由图2b可以看出,当改性时间小于30min时,随着改性时间的增加,体系的PDI不断减小,这说明在30min以内,偶联剂在一定温度和超声波的共同作用下不断跟 γ - Al_2O_3 粒子发生偶联作用,体系的分散性越来越好;当改性时间在30~90min时,体系中的偶联剂基本上已经跟 γ - Al_2O_3 粒子完全结合,随着改性时间的延长,体系的PDI变化不大,分散性没有得到改善,反而有略微变差的趋势;当改性时间超过90min后,体系的PDI急剧增大,说明改性时间过长,体系中的颗粒又发生了团聚作用,所以,改性时间取30min为宜。

由图2c可以看出,偶联剂TL-3A作为对 γ - Al_2O_3 粒子进行改性的重要物质,其用量的大小对体系的PDI也有着显著的影响。当偶联剂的添加量小于 γ - Al_2O_3 质量的2.0wt%时,随着偶联剂添加量的增加,体系的PDI不断降低,说明在此范围内,随着偶联剂添加量的增多,体系的分散性增强;当偶联剂的添加量超过2.0%时,浓度增加使得已经分散开的颗粒又重新团聚起

来, 体系的 PDI 呈现缓慢上升的趋势。因而偶联剂 TL-3A 的最佳添加量为 γ - Al_2O_3 质量的 2.0wt%。

综合分析正交试验和单因素实验结果可以得出, 偶联剂改性 γ - Al_2O_3 的最佳工艺条件是: 偶联剂 TL-3A 的添加量为 γ - Al_2O_3 的 2.0wt%, 改性时间为 30min, 改性温度为 50℃。

3 TL-3A 对 γ - Al_2O_3 改性效果的评价

对改性前后的 γ - Al_2O_3 用扫描电子显微镜进行观察分析, 评价改性效果 (如图 3)。

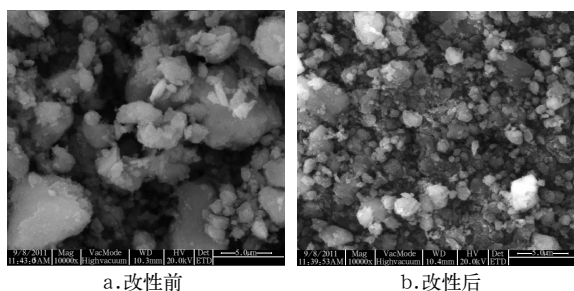


图 3 改性前后 γ - Al_2O_3 扫描电镜图

Fig.3 SEM of modified γ - Al_2O_3 & unmodified γ - Al_2O_3

从图 3 可以看出, 未经偶联剂 TL-3A 改性的 γ - Al_2O_3 分散不均匀, 具有较严重的团聚现象。改性后 γ - Al_2O_3 的团聚现象明显减弱, 分散性得到了较大的提高。这是由于偶联剂 TL-3A 的加入改变了 γ - Al_2O_3 表面电荷及表面张力所致。

4 总结

本研究采用具有两性结构的偶联剂 TL-3A 对 γ - Al_2O_3 颜料进行表面改性, 通过正交试验和单因素实验相结合的方法得出 TL-3A 对 γ - Al_2O_3 改性的最佳条件, 并通过扫描电镜图评价了改性效果, 得到如下结论。

1) 正交试验结果显示, 各因素对 PDI 的影响大小为偶联剂的添加量 > 改性时间 > 改性温度;

2) 单因素实验结果显示, 偶联剂 TL-3A 对 γ - Al_2O_3 改性的最佳条件为偶联剂添加量为 γ - Al_2O_3 质量的 2.0wt%, 改性时间是 30min, 改性温度是 50℃;

3) 从 SEM 结果可以看出, 改性后的 γ - Al_2O_3 分散性得到了较大改善, 达到了改性的效果。

参考文献

- [1] MALLA, PRAKASH B, DEVISETTI Siva. Novel Kaolin Pigment for High Solids Ink Jet Coating [J]. Paper Technology, 2005, 46(8): 17-27.
- [2] 陈蕴智. 涂布彩色喷墨打印纸涂层技术[J]. 中国印刷与包装研究, 2011, 3(1): 6-14.
CHEN Yun-zhi. Review on Coating Technology of Coated Color Inkjet Printing Paper [J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(1): 6-14.
- [3] 王瑾, 陈均志, 武丹聘. 偶联型阳离子固色剂对彩喷纸用 SiO_2 颜料性能的影响[J]. 中国造纸, 2008, 27(12): 24-27.
WANG Jin, CHEN Jun-zhi, WU Dan-pin. Effect of the Coupled Cationic Fixing Agent on the Properties of Silica Pigment Used for Ink-Jet Paper [J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(12): 24-27.
- [4] HE Juan, SU Da-gen, ZHANG Ya-fang, et al. Application of Silane Coupling Agent in Composite Cement Mortar [J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2010, 28(5): 13-19.
- [5] 张正健, 刘明, 陈蕴智. 涂布合成纸喷墨打印性能的研究[J]. 中华纸业, 2011, 32(8): 38-42.
ZHANG Zheng-jian, LIU Ming, CHEN Yun-zhi. The Research on Ink-Jet Printing Performance of Coated Synthetic Paper [J]. China Pulp & Paper Industry, 2011, 32(8): 38-42.
- [6] 陈均志, 单世群, 尤艳雪, 等. 铝锆有机金属偶联剂对超细碳酸钙表面性能的影响[J]. 塑料科技, 2007, 35(5): 94-97.
CHEN Jun-zhi, SHAN Shi-qun, YOU Yan-xue, et al. Effect of Al-Zr Organic Metal Coupling Agent on Interface Properties of Ultrafine CaCO_3 [J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(5): 94-97.

主要作者



郭凌华 (1970年-), 博士, 副教授; 主要研究方向为印刷包装材料适应性及印刷颜色。

Assistant Professor GUO Ling-hua, born in 1970. She has got a doctor degree and her main research interests include the printability

of printing materials and color science.

E-mail: guolinghua318@126.com