

## 复合表面活性剂对铜金粉印金光泽度的影响

白艳霞<sup>1,3</sup>, 惠涛<sup>2</sup>, 赵麦群<sup>3</sup>, 金莉<sup>3</sup>

(1. 榆林学院 化学与化工学院, 榆林 719000; 2. 陕西神木化学工业有限公司 仪表车间, 神木 719319;  
3. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

**摘要:** 采用物理化学法, 用5种不同配比的复合表面活性剂对铜金粉进行表面改性处理。通过对铜金粉的凹印印金光泽度、润湿性测试和微观形貌观察, 分析复配比例和添加量对铜金粉印金光泽度的影响机理。结果表明: 经硬脂酸与线性高分子聚合物SA以1:0.1复配的复合表面活性剂在添加量为0.2%时改性的铜金粉的光泽度最高, 其光泽度值达99.67。铜金粉的凹印印金光泽度与铜金粉在连接料中的润湿性有关, 可通过降低铜金粉的润湿性和提高铜金粉在连接料中的漂浮性来进一步提高铜金粉的凹印印金光泽度。

**关键词:** 铜金粉; 表面改性; 印金光泽度; 润湿性

**中图分类号:** TF12; TQ624

**文献标志码:** A

## Influence of composite surfactant on print gloss of bronze powder

BAI Yan-xia<sup>1,3</sup>, HUI Tao<sup>2</sup>, ZHAO Mai-qun<sup>3</sup>, JIN Li<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China;  
2. Instrument Workshop, Shaanxi Shenmu Chemical Industry Co., Ltd., Shenmu 719319, China;  
3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Five kinds of composite reagents were used to modify the bronze powder by physiochemical method at different proportions and quantities. By testing the print gloss, wetting property and morphology of the bronze powder, the influence mechanism of the different proportions and quantities of the composite reagents on print gloss of bronze powder was analyzed. The results show that the print gloss of the bronze powder modified by 0.2% composite reagent composed of stearic acid and linear polymer SA at proportion of 1:0.1 has the largest value, reaching 99.67. The gravure print gloss of the gold ink is affected by the wetting property and floating of the bronze powder in the acrylic resin, and the composite reagent can improve the gravure print gloss of the gold ink through reducing the wetting property and raising the floating of bronze powder in the acrylic resin.

**Key words:** bronze powder; modification; print gloss; wetting property

铜金粉作为金属颜料, 光泽度是其重要的性能指标<sup>[1]</sup>。通过对铜金粉印金光泽度的影响机理的研究, 发现铜金粉印金光泽度的提高主要取决于加工过程中所使用的表面活性剂及其在铜金粉表面的吸附排列状况<sup>[2-5]</sup>。对于单一表面活性剂改性铜金粉表面性能的作用机理。文献[6-8]从分子结构角度进行了深入的分析。在采用单一表面活性剂对铜金粉印金光泽度的改性方

面, 国内已经作了许多研究并取得了一定的效果<sup>[9-13]</sup>。由于复合表面活性剂产生的加和增效作用, 能够更有效地提高产品的表面活性并减少表面活性剂的用量, 成为改善铜金粉印金光泽度方面最有前景的方法<sup>[14]</sup>。但是, 复合表面活性剂对铜金粉表面处理时产生的加和增效效果及最佳复配比例的确定尚未见研究报道。

本文作者选用硬脂酸、线性高分子聚合物SA两

种表面活性剂以不同比例进行复配制复合表面活性剂,通过物理化学法对铜金粉进行表面改性。根据改性后铜金粉的印金光泽度、润湿性、微观形貌,分析复合表面活性剂的复配比例及添加量对铜金粉印金光泽度的影响及复合表面活性剂的加和增效作用,最终确定这种复合表面活性剂的最佳配制比例和最佳添加量,为使用复合表面活性剂提供依据。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂如下:表面活性剂为硬脂酸和线性高分子聚合物 SA,铜金粉(19  $\mu\text{m}$ )。主要仪器如下:BP-6801 小型旋转抛光机,KGZ-IC 型智能化光泽度仪;AMRAY 1000B 扫描电镜。

### 1.2 实验方法

将线性高分子聚合物 SA 与硬脂酸按 5 种不同比例分别为(1:0.1、1:0.2、1:0.4、1:0.5、1:1,质量比)复配,以不同添加量加入到铜金粉中进行预处理。将预处理铜金粉在小型旋转抛光机中进行改性处理,使复合表面活性剂在铜金粉表面产生物理化学吸附。

### 1.3 润湿性测试法

采用润湿平衡高度法测量铜金粉的润湿性。通过测量一定紧密粉体柱中液体的上升高度随时间的变化,作液面上升高度  $l$  与所用时间  $t$  的关系( $l^2-t$  图)制得相应直线。通过直线斜率可求出液体与铜金粉的润湿角,进一步判断液体与铜金粉的润湿性。直线斜

率越小,接触角越大,粉末的润湿性越差。

### 1.4 光泽度测试法

将改性处理后的铜金粉与连接料混合制成相应的金墨,通过刮样方法在铜版纸上制成刮样。采用 KGZ-IC 型智能光泽仪,选择  $60^\circ$  光泽度角测量印金光泽度。同时配合扫描电镜观察改性铜金粉的微观形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性铜金粉的印金光泽度

图 1 所示为不同复配比例的复合表面活性剂在不同添加量时对铜金粉凹印印金光泽度的影响结果。由图 1 可以看出,在同一复配比例时,铜金粉的凹印印金光泽度随复合改性剂添加量的增加呈现先升高后降低的变化趋势,均存在一个最佳添加量。但是,不同复配比例复合表面活性剂的最佳添加量不同,且对铜金粉凹印印金光泽度的影响也有较大差别。随着 SA 在复合表面活性剂中比例的增加,改性铜金粉的最高光泽度降低。

图 1 中硬脂酸、SA 按复配比 1:0.1 添加 0.2%(质量分数)时改性铜金粉达到最高光泽度,光泽度值达 99.67%,其印金光泽度达到最佳,超过英国红金的光泽度(英国红金的光泽度为 85)。硬脂酸、SA 以 1:0.2 复配,改性铜金粉的最高光泽度达 93.17%。硬脂酸、SA 按 1:0.4 复配,改性铜金粉在添加 0.4% 时出现最高光泽度 91.32%。硬脂酸、SA 按 1:0.5 复配时,改性后铜金粉的最高光泽度是 84.35%。硬脂酸、SA 以 1:1

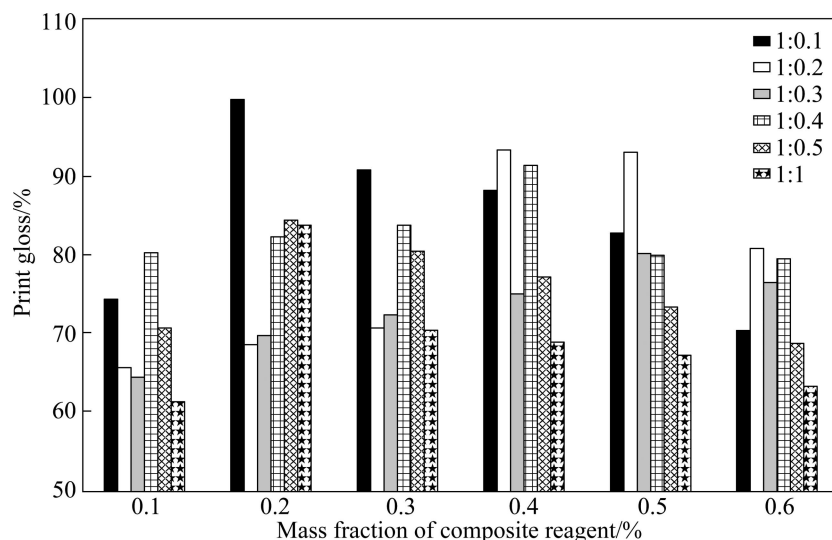


图 1 不同比例配比复合试剂添加量对铜金粉光泽度的影响

Fig.1 Effect of proportion and quantity of composite reagent influence on print gloss of bronze powder

复配时, 改性后铜金粉的最高光泽度降低至 83.70%。

从铜金粉印金光泽度的结果看, 经硬脂酸、SA 以 1:0.1 配比的复合表面活性剂改性后铜金粉的光泽度最高, 其次是 1:0.2 改性后的铜金粉光泽度, 1:1 改性后铜金粉的光泽度最低。硬脂酸与 SA 以 1:0.1 复配改性铜金粉的最高光泽度比以 1:1 复配改性铜金粉的最高光泽度高 15.97%, 比以 1:0.5 时改性铜金粉的最高光泽度高 15.32%。在相同复配比例时, 不同添加量对铜金粉印金光泽度的影响不同, 如 1:0.1 复配的表面改性剂, 添加量从 0.1% 增至 0.2%, 光泽度提高 25.29%, 添加量从 0.2% 增至 0.6% 时光泽度从 99.67% 降至 70.45%。

## 2.2 改性铜金粉的润湿性

图所示 2 为不同比例添加量的复合表面活性剂对铜金粉润湿性的改性结果。为了进一步分析复合表面活性剂对铜金粉表面性能的影响规律, 在表面活性剂复配比例为 1:0.1 时, 研究不同添加量(0.1%、0.2%、0.6%)对铜金粉润湿性的影响; 添加量为 0.2% 时, 研究不同复配比 1:0.1、1:0.5、1:1 对铜金粉润湿性的影响。由图 2 可以看出, 硬脂酸与 SA 以 1:0.1 复配时, 随着添加量的增加润湿性降低到一定值时, 继续添加, 润湿性升高。添加量为 0.2% 时, 复配比从 1:0.1、1:0.5、1:1 依次改性铜金粉的润湿性呈现增大趋势; 硬脂酸与 SA 以 1:0.1 复配时, 改性后铜金粉的润湿性明显低于硬脂酸和 SA 单独改性铜金粉的效果。其余不同复配比和不同添加量的复合表面活性剂对铜金粉润湿性改性产生的影响规律与图 2 中体现出的规律一致。可见, 经 5 种复合表面活性剂改性后铜金粉的润湿性降低效果最佳的添加量及复配比例为 0.2%(1:0.1)。从上述结果可以总结出: 对于硬脂酸与 SA 的复合表面活性剂, 复配比一定, 铜金粉的润湿性随添加量的增加呈现先降低后升高的趋势, 存在一个最佳添加量; 添加量一定时, 润湿性随着 SA 在复合表面活性剂中所占比例的增大而增大, 存在最佳复配比比例。

## 2.3 微观形貌

图 3 所示为复合表面活性剂改性铜金粉后的表面形貌。对比图 3(a)、(b)和(c)可以看出, 当复合表面活性剂的复配比例为 1:0.1 时, 添加 0.1% 复合表面活性剂处理的铜金粉在连接料中出现了严重的团聚现象, 分散不理想, 反光性能差, 光泽度低; 添加量增加至 0.2% 时, 改性后的铜金粉鳞片漂浮于连结料表层, 分散较好, 表现出良好的光学特性, 印金光泽度最高;

添加量增至 0.6%, 铜金粉片在连接料中的漂浮性降低, 反光性能降低, 印金光泽度降低。可以得出, 复合表面活性剂复配比例不变, 随着添加量的增加, 铜金粉的漂浮性呈现先升高后降低的趋势, 表现出一个最佳添加量。

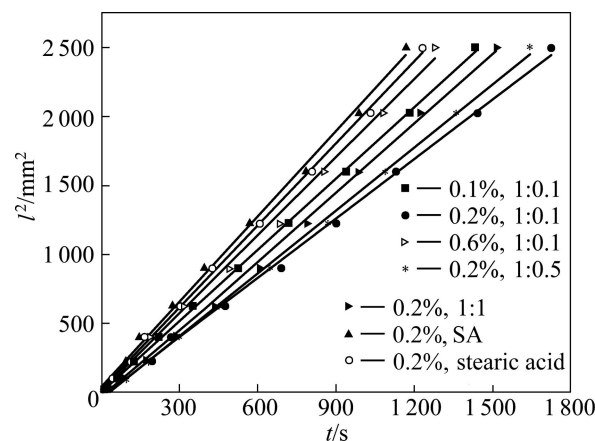


图 2 复配试剂不同复配比和添加量对铜金粉润湿性的影响

Fig.2 Effect of proportion and quantity of composite reagent on wetting property of bronze powder

对比图 3(b)、(d)和(e)可以看出, 在添加量为 0.2% 时, 经 1:0.1 复配的复合表面活性剂改性后, 铜金粉片在连接料中体现出良好的漂浮性; 经 1:0.5 复配的复合表面活性剂改性后, 仍然有大量的铜金粉片被连结料覆盖, 但连接料覆盖层较薄, 大多数漂浮于连结料表层, 表现出较好的光泽度; 采用 1:1 复配比例的复合表面活性剂对铜金粉进行改性时, 达到最高光泽度时的微观形貌中只有少量的铜金粉片漂浮于连接料表层, 呈现出的印金光泽度较差。可以得出, 添加量一定时, 随着 SA 添加比例的增加漂浮性呈现先升高后降低的趋势, 复合表面活性剂对铜金粉漂浮性的影响存在一个最佳的复配比。

综合图 3 结果可知, 以添加量为 0.2%(1:0.1)改性铜金粉的漂浮性最佳, 要获得高的印金光泽度必须保证良好的漂浮性和分散性。

## 2.4 复合表面活性剂作用机理

单一的高分子表面活性剂对铜金粉的光学性能有所改善, 单一的硬脂酸也对铜金粉的光学性能有所提高, 经常被用作改善铜金粉的传统改性剂<sup>[15-17]</sup>。复合表面改性剂的疏水基团和亲水基团在表面改性过程中不仅可形成牢固的交联作用, 而且可以在铜金粉的表面或界面上形成混合单分子吸附层, 所以在溶液内部形成混合胶束并产生加和增效作用。因此, 不同类型

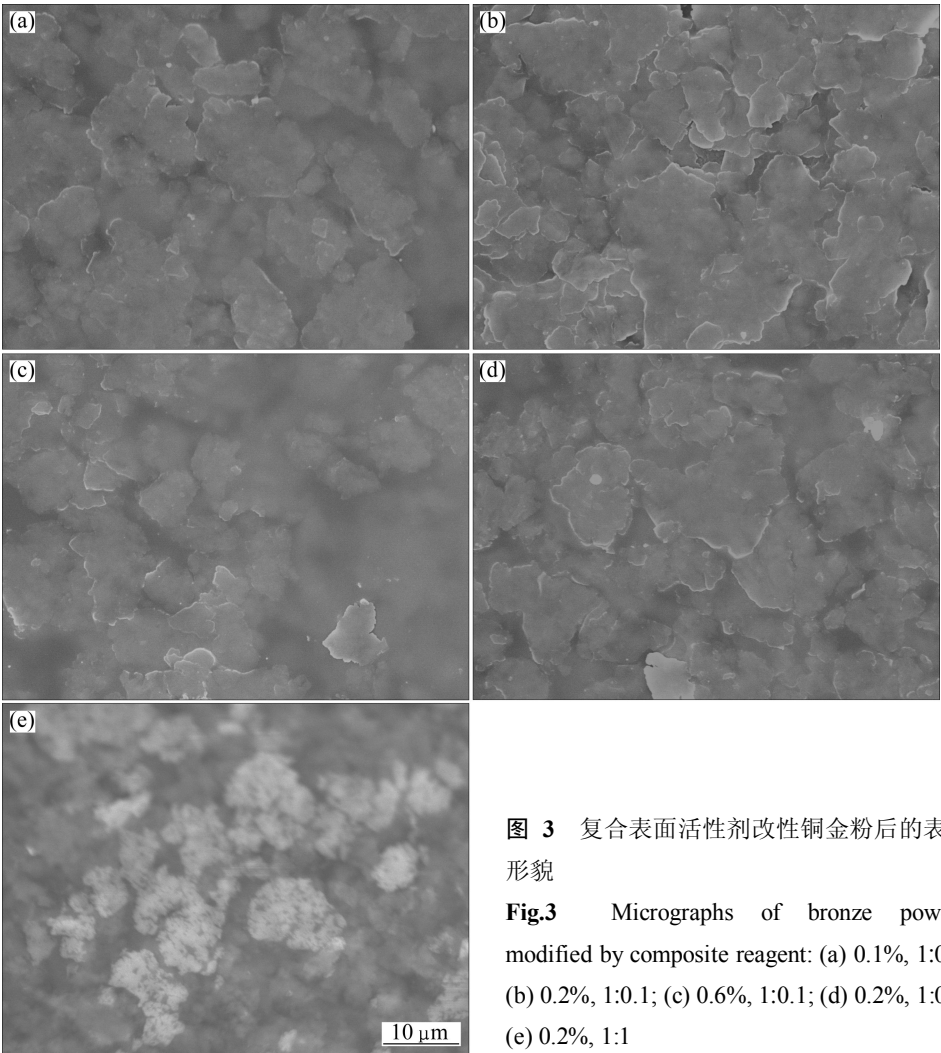


图 3 复合表面活性剂改性铜金粉后的表面形貌

Fig.3 Micrographs of bronze powder modified by composite reagent: (a) 0.1%, 1:0.1; (b) 0.2%, 1:0.1; (c) 0.6%, 1:0.1; (d) 0.2%, 1:0.5; (e) 0.2%, 1:1

的表面活性剂复合后得到的混合物的性能比原来单一组分的性能更加优越<sup>[14]</sup>。本研究证明，所选线性高分子聚合物 SA 与硬脂酸复配可产生良好的协同效应，使鳞片状的铜金粉片定向排列于连结料的表层，产生镜面效应，有效地提高了铜金粉的光泽度。但是，不同比例复配形成的临界混合胶束浓度不同，对铜金粉的微观形貌及光泽度的影响也不同。

2.5 复配比例对铜金粉光学性能的影响

从光学角度分析漂浮性与光泽度之间的关系，研究连接料层对铜金粉光泽度的影响，其结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出，连接料的覆盖使入射光在连接料中产生反射、漫反射，减少了到达铜金粉表面的有效入射光，产生反射的几率减小，铜金粉的光泽度降低。如果铜金粉在连接料中的漂浮性好，连接料层薄，入射光几乎全部照射到铜金粉的表面产生反射，如图 4(b)，铜金粉表现出的印金光泽度高。综合图 1、

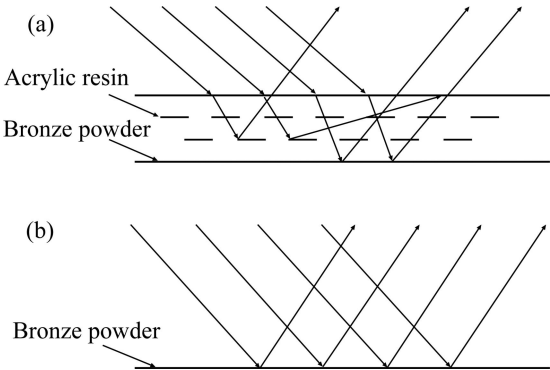


图 4 连接料层的厚度对铜金粉反射光的影响

Fig.4 Effect of thickness of varnish layer on reflect of bronze powder

图 2、图 3(b)、(d)和(e)可见，采用硬脂酸、SA 复配比例为 1:0.1、1:0.5、1:1 改性铜金粉时，润湿性升高，漂浮性降低，铜金粉的光泽度依次为 99.67%、84.35%、83.70%；因此，通常复配比为 1:1 并不是改性铜金粉

光泽度最佳的复配比。

## 2.6 复合表面活性剂加入量的影响

综合图1、图2、图3(a)、(b)和(c)可以看出,选用1:0.1复配的复合表面活性剂,添加量为0.1%时,铜金粉片出现大量的团聚现象。因为表面活性剂加量的不足,铜金粉片没有完全分散,不能完全反映铜金粉片的光泽,因此光泽度较低;添加量增加至0.2%时,改性后的铜金粉,片径分布均匀,整齐定向排列于连结料的表层,使入射光产生镜面反射,表现出很高的光泽度;继续增加添加量至0.6%,过量的表面活性剂与改性后的铜金粉片之间产生绞连,又出现新的团聚,铜金粉的光泽度降低。可见,硬脂酸与SA的复合表面活性剂的最佳添加量为0.2%。

## 3 结论

1) 硬脂酸与高分子聚合物SA复配的复合表面活性剂在提高铜金粉光学性能方面有优良的效果。

2) 复合表面活性剂的复配比例及添加量对铜金粉的印金光泽度有较大影响。本研究中硬脂酸与高分子聚合物SA的最佳配比为1:0.1,最佳添加量0.2%。改性铜金粉的光泽度最高达99.67%。

3) 铜金粉的漂浮性、润湿性和印金光泽度存在相关性。

## REFERENCES

- [1] LIU Hui, YE Hong-qi, TANG Xin-de. Aluminum pigment encapsulated by in situ copolymerization of styrene and maleic acid[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(2): 616–620.
- [2] 李霞, 叶红齐, 黄慧丽. 三元共聚法包覆片状铜锌合金粉[J]. *粉末冶金技术*, 2009, 27(4): 287–291.  
LI Xia, YE Hong-qi, HUANG Hui-li. Study on flaky bronze powder coated by ternary copolymerization [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2009, 27(4): 287–291.
- [3] 张金廷. 脂肪酸及其深加工手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 74–110.  
ZHANG Jin-ting. *Enchiridion about fatty acid and its process*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 74–110.
- [4] 钱军浩. 油墨配方设计与印刷手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004: 558–560.  
QIAN Jun-hao. *The handbook of printing ink's prescription and printing*[M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2004: 558–560.
- [5] AKIFUMI I, YOSHINORI K, MASATO I. Fine flake copper powder and its production[M]. New York: Wiley, 1996: 124–127.
- [6] LIU Hui, YE Hong-qi, ZHANG Ying-chao. Preparation and characterization of PMMA/flaky aluminum composite particle in the presence of MPS[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2008, 315(1): 1–6.
- [7] BOURGEAT-LAMI E, LANG J. Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media 1: Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 197(2): 293–308.
- [8] LIU P, GUO J S. Polyacrylamide grafted attapulgite (PAM-ATP) via surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) for removal of Hg(II) ion and dyes[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2006, 282/283: 498–503.
- [9] 朱丽霞, 赵麦群, 金文峰. 表面包覆处理对铜金粉抗氧化性能的影响[J]. *粉末冶金技术*, 2006, 24(4): 287–290.  
ZHU Li-xia, ZHAO Mai-qun, JIN Wen-feng. Effect of surface coating on inoxidizability of bronze powder [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2006, 24(4): 287–290.
- [10] 王蓉, 赵麦群, 白艳霞. 铜金粉表面改性技术的研究[J]. *中国粉体技术*, 2005, 11(5): 20–23.  
WANG Rong, ZHAO Mai-qun, BAI Yan-xia. Study on surface modification of bronze powder[J]. *China Powder Science and Technology*, 2005, 11(5): 20–23.
- [11] 罗艳, 周康根, 肖妍艳. 导电浆料用铜粉的表面改性及其性能[J]. *材料与冶金学报*, 2006(2): 119–124.  
LUO Yan, ZHOU Kang-gen, XIAO Yan-yan. Surface modification and properties of copper powder for conductive paste[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2006(2): 119–124.
- [12] BRAUN D, HU Feng-chao. Polymers from non-homopolymerizable monomers by free radical processes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31: 239–276.
- [13] SCHILLING M, RAJARAM B, CHRISTIAN G. Heterogeneous catalyst mixtures for the polymerization of ethylene[J]. *Polymer*, 2007, 48: 746–747.
- [14] 王世荣, 李祥高, 刘东志. 表面活性剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 203–208.  
WANG Shi-rong, LI Xiang-gao, LIU Dong-zhi. *Chemistry of surfactant*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 203–208.
- [15] 赵麦群, 张浩. 凹印用铜金粉的物理性能[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(8): 749–752.  
ZHAO Mai-qun, ZHANG Hao. Physical properties of bronze powder in intaglio printing[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(8): 749–752.
- [16] 刘国杰. 现代涂料工艺新技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 345–351.  
LIU Guo-jie. *New technology of modern paint craft*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 345–351.
- [17] 李荣兴. 油墨[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 572–576.  
LI Rong-xing. *Printing oil*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 572–576.

(编辑 龙怀中)