

四层对称结构随角异色颜料制备与光谱特性研究

杜海燕, 陈启荣, 孙家跃*

北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037

摘要 采用经过酸碱预处理的具有干涉色的云母钛作为基质材料, 分别包覆氧化铁、氧化铬、氧化钴制得三层结构随角异色颜料。通过改变包覆层数和各层间的排列顺序, 增加基质材料与外层包覆材料的反射率差值, 获得变色效果更加明显的四层结构随角异色功能颜料。用 X-Rite MA86II 5 角度分光光度计对颜料的反射率光谱和 CIE 色度值进行测试分析, 研究了四层结构对颜料随角异色效果的影响, 分析比较不同的包覆物与颜料随角变色效果的关系。结果表明, 采用多层膜包覆, 能够增加基底材料与外层包覆层的反射率, 增强颜料的颜色, 颜料的颜色在不同的角度会有更明显的变化, 随角异色效果更加显著。

关键词 随角异色; 颜料; 四层对称结构; 湿化学法; 光谱

中图分类号: TQ050.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)09-1793-04

引言

随角异色颜料又称为光学变色颜料, 颜料通过对光线的吸收与反射而形成鲜明、奇特的随角异色效果, 在观察角度和光线入射角不同的情况下, 每片颜料会反射出缤纷的变化色彩。由于随角异色现象带来的装饰效果是一般颜料所不具备的, 它既有金属颜料的闪光效果, 又有天然珍珠的柔和光泽, 装饰效果极佳。光学变色颜料是近几年国际上装饰材料、化妆品和防伪领域新的研究热点^[1]。该颜料与其它变色颜料^[2]相比具有性能稳定、耐候性好、不会褪色、完全无毒, 符合现代环保要求, 且颜色艳丽。

目前, 常用的随角异色颜料多是三层对称结构, 最里面一层支撑层, 中间对称的透明干涉层和最外层对称的半透明显色层^[3,4]。这种三层对称结构的随角异色颜料虽然具有明显的变色效果和绚丽的色彩, 但是颜色变化单一, 色泽较浅^[5,6]。本文在三层结构的基础上, 继续包覆不同的显色层获得了颜色变化更加明显, 色泽更加艳丽的随角异色颜料。

1 实验与表征

1.1 实验用品及试剂

商品编号为 2152, 2252, 2352 的三种不同干涉色云母钛, 氢氧化钠(A.R.), $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A.R.), CrCl_3 (A.R.), 稀盐酸(A.R.), 浓硫酸(A.R.), 浓硝酸(A.R.),

浓磷酸(A.R.), 去离子水。

1.2 试样制备

铁-钛系列随角异色颜料制备, 将磷酸-硫酸或磷酸-硝酸混合溶液加入到装有干涉色云母钛(10~60 μm)的反应器中, 连接回流装置, 80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 5~6 h, 进行预处理^[7]。过滤, 洗涤, 干燥。用去离子水将处理过的云母钛配制成浓度为 5% 的浆液, 调节溶液的温度到 78 $^{\circ}\text{C}$, 回流, 用稀盐酸调节溶液的 pH 值到 3.5 左右。以一定速度向溶液中滴加 15% 的 FeCl_3 溶液, 并用 10% 的 NaOH 将溶液的 pH 值控制在 3.0~3.1 之间, Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式沉积在云母钛表面, 当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉积预定厚度时停止加料。陈化, 过滤, 洗涤, 干燥, 于一定温度下煅烧得到三层结构样品。

铬-钛系列随角异色颜料制备; 将磷酸-硫酸或磷酸-硝酸混合溶液加入到装有干涉色云母钛(10~60 μm)的反应器中, 连接回流装置, 80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 5~6 h, 进行预处理^[3]。过滤, 洗涤, 干燥。用去离子水将处理过的云母钛配制成浓度为 5% 的浆液, 调节溶液的温度到 83 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 回流, 用氢氧化钠调节溶液的 pH 值到 8.7 左右。以一定速度向溶液中滴加 5% 的 CrCl_3 溶液, 并用 5% 的 NaOH 将溶液的 pH 值控制在 8.5~9.0 之间, Cr^{3+} 以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式沉积在云母钛表面, 当 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉积预定厚度时停止加料。陈化, 过滤, 洗涤, 干燥, 于一定温度下煅烧得到样品。

制备出三层结构随角异色颜料后, 采用一样的方法在三层结构外包覆不同的着色层, 得到四层结构的随角异色颜料。

收稿日期: 2006-06-02, 修订日期: 2006-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20576003)和北京市自然科学基金项目(2062009)资助

作者简介: 杜海燕, 女, 1956 年生, 北京工商大学化学与环境工程学院教授 * 通讯联系人 e-mail: sunjy@bttu.edu.cn

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

将制得的颜料配制成一定浓度的乳液，采用湿膜制备器分别在黑白卡纸上制得厚度为 300 μm 的卡片，自然晾干。

1.3 样品的表征

采用 X-Rite MA 86 II 5 角度分光光度计(光源 D65/ 10° ，D65/ 10° 是仪器所附光源的型号)测定颜料在 15° ， 25° ， 45° ， 75° ， 110° 等 5 个不同角度的 CIEL* a* b* 值和颜料的反射率。(CIE 表示国际照明委员会，CIEL* a* b* 指配色系统中描写颜色的坐标值)。

2 结果与讨论

2.1 颜料的随角异色效果分析

采用 X-Rite MA-86II 多角度分光光度仪，在 D65/ 10° 光源下测定颜料在 15° ， 25° ， 45° ， 75° ， 110° 的 5 个不同角度下的 CIEL* a* b* 值(表 1 至表 3)。

Table 1 The value of CIEL* a* b* of Ti-Cr-Fe OVP in the light of D65/ 10°

	15°	25°	45°	75°	110°
L*	63.56	49.93	33.14	22.96	19.84
a*	43.42	40.58	27.71	19.08	16.6
b*	-11.2	-8.15	0.49	10.05	12.86

Table 2 The value of CIEL* a* b* of Ti-Fe-Si OVP in the light of D65/ 10°

	15°	25°	45°	75°	110°
L*	80.29	63.06	48.25	44.91	45.04
a*	31.77	30.07	28.42	28.53	28.36
b*	-0.24	7.46	18.34	24.8	23.91

Table 3 The value of CIEL* a* b* of Ti-Co-Si OVP in the light of D65/ 10°

	15°	25°	45°	75°	110°
L*	105.64	79.35	59.1	55.72	56.94
a*	-17.42	-8.73	1.92	4.99	5.26
b*	13.69	20.84	26.95	31.34	34.16

图 1 给出了三层结构与四层结构随角异色颜料变色效果的比较，由图可见，钛-铬-铁四层结构颜料颜色从黄-黄绿-绿变化，钛-铬三层结构颜料从黄绿-绿-蓝绿变化；钛-铁-硅四层结构颜料从黄-橙-红变化，钛-铁三层结构颜料从橙-绿-蓝绿变化；钛-钴-硅颜料从橙-红-紫变化，钛-钴三层结构颜料从绿-蓝-紫变化。在三层结构颜料外再包覆一层不同颜色的着色层会改变颜料的随角异色效果，四层结构颜料与三层结构相比颜料的颜色变化更加明显，颜料的色泽更加明亮。

2.2 颜料的 CIEXY 色度坐标分析

应用多角度分光光度计测定颜料在 5 个不同角度的三刺激值，比较四层结构与三层结构的 CIEXY 值。图 2 至图 4 给

出了不同的四层结构和三层结构的颜料的三刺激值变化图。由图可见，四层结构颜料随着观察角度的增加，X 值和 Y 值也随着增加，并且斜率变化明显，表明四层结构颜料的颜色随角度变化明显；三层结构颜料的 X 值和 Y 值，随观察角度的增加变化不明显，表明颜料的颜色随角度变化不明显。

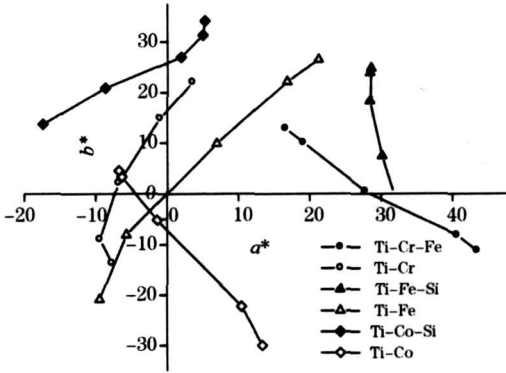


Fig 1 Comparison of color travel effect between three and four symmetrical configurations

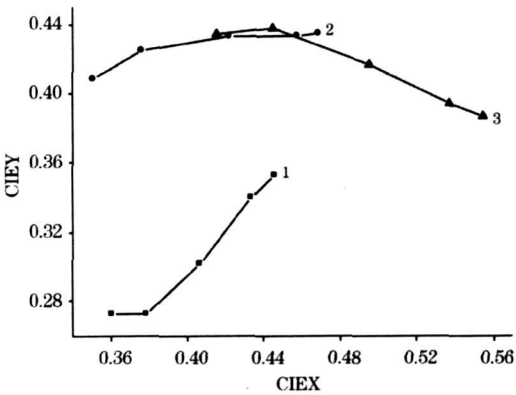


Fig 2 The CIEXY of Ti-Cr-Fe OVP compared with three symmetrical configurations
1: Cr-Fe; 2: Cr; 3: Fe

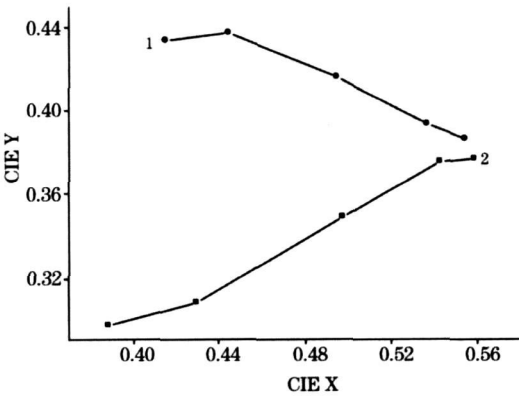


Fig 3 The CIEXY of Ti-Fe-Si OVP compared with three symmetrical configurations
1: Ti-Fe-Si; 2: Ti-Fe

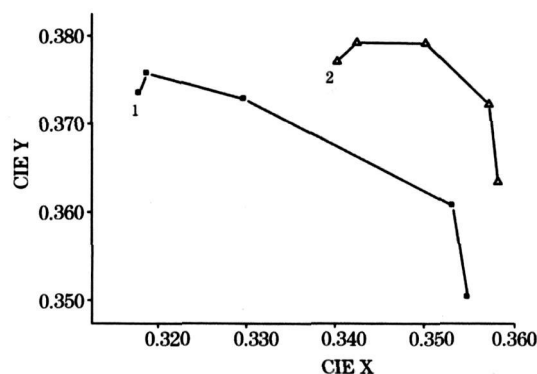


Fig 4 The CIEXY of Ti-Cr-Si OVP compared with three symmetrical configurations

1: Ti-Cr-Si; 2: Ti-Cr

2.3 颜料在不同角度的反射率分析

采用 X-Rite MA86 II 5 角度分光光度计(光源 D65/10°)测定颜料在 15°, 25°, 45°, 75°, 110° 等 5 个不同角度的反射率, 比较不同层对称结构的随角异色颜料的反射率。

图 5 给出了云母钛-铬-铁四层对称结构颜料与云母钛-铬三层结构颜料的反射率。由图可见, 云母钛-铬-铁四层对称结构与云母钛-铬三层结构颜料的反射率相比发生了较大的

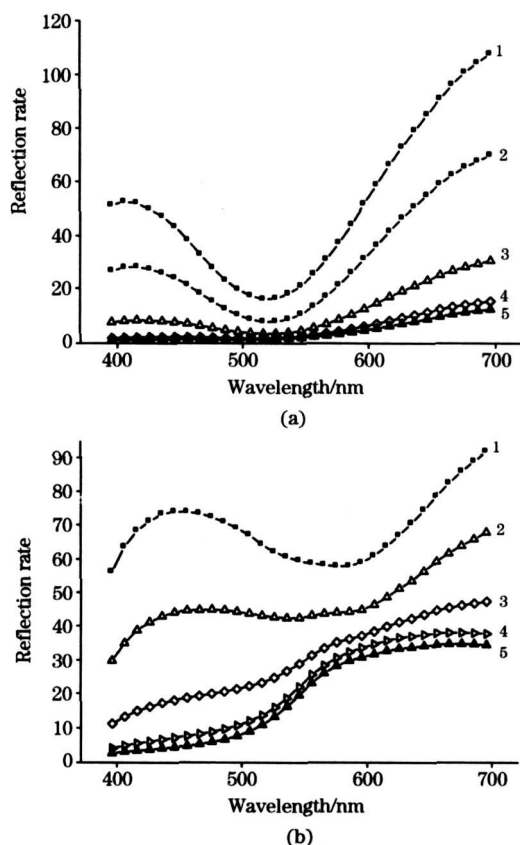


Fig 5 The reflection rate of Ti-Cr-Fe OVP (a) compared with Ti-Cr OVP (b)

(a): 1: 15°; 2: 25°; 3: 45°; 4: 75°; 5: 110°;

(b): 1: 15°; 2: 25°; 3: 45°; 4: 75°; 5: 110°

变化, 四层结构颜料在 540 nm 左右出现最低反射, 三层结构颜料在 600 nm 左右出现低反射; 四层结构的颜料在 5 个角度的反射率变化趋势基本相同, 只是在反射强度上有所差别, 三层结构颜料在 15°, 25° 两个角度的反射率变化趋势相同, 在 75°, 110° 两个角度的反射率几乎一样。由此可见, 四层结构颜料和三层结构颜料一样呈现三种颜色变化, 只是在颜色的色彩和亮度上不同。

图 6 给出云母钛-铁-硅四层对称结构与云母钛-铁三层结构反射率比较。由图可见, 云母钛-铁-硅四层结构的反射率变化规律和图 5(a) 的变化规律相同, 这种四层结构颜料在 500 nm 左右出现最低反射率。由此可见, 在三层结构颜料外再包覆一层不同颜色的着色物质, 制得的四层结构颜料会出现最低反射率, 与三层结构相比颜料的光泽和颜色增强, 但是仍然显现三种颜色变化趋势。

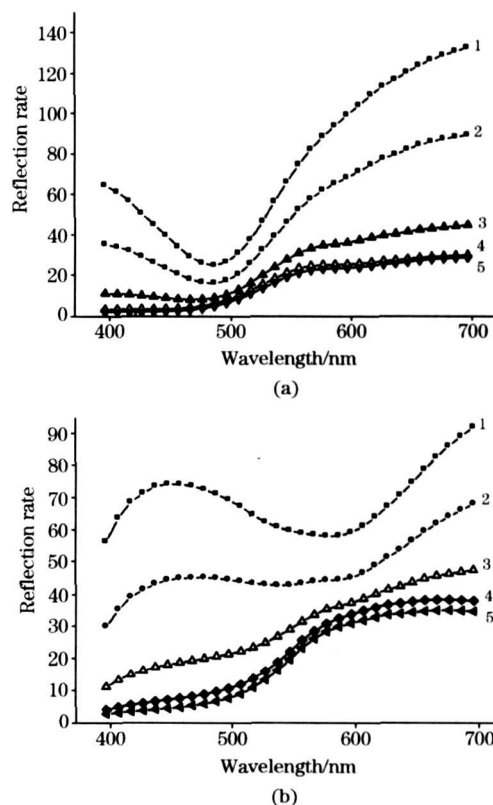


Fig 6 The reflection rate of Ti-Fe-Si OVP (a) compared with Ti-Fe OVP (b)

(a): 1: 15°; 2: 25°; 3: 45°; 4: 75°; 5: 110°;

(b): 1: 15°; 2: 25°; 3: 45°; 4: 75°; 5: 110°

2.4 四层结构颜料变色原理分析

随角异色颜料的颜色和光泽随角度变化, 是由于可见光在颜料的多层结构中发生反射, 干涉和吸收现象而产生的。根据菲涅尔等式, 材料的反射率 R 是材料的折射系数 n 、吸收系数 k 、入射光波长 λ 和照射角 α 的函数。

$$R = f(nk, \lambda, \alpha) \quad (1)$$

对于 $\alpha = 90^\circ$, $k = 0$ 没有吸收的材料, 菲涅尔等式可表示为

$$R = [(n_1 - n_0)/(n_1 + n_0)]^2 \quad (2)$$

由此式可以看出片状材料的折射系数 n_1 和基底的折射系数 n_0 相差越大, 反射就越大, 颜料的光泽就越好。

自然界中这种可供选择的反射率相差加大的材料很有限。为得到反差较大的两种材料, 可以增加包覆材料的厚度。应用特征矩阵^[8]可以得到反射率计算公式

$$R = [(n_0 - Y)/(n_0 + Y)]^2 \quad Y = n_1^2/n_2 \quad (3)$$

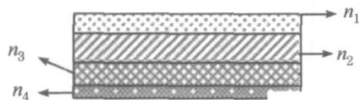


Fig 7 The reflection picture of four symmetrical configurations

由公式(3)可以得到, 在四层结构中(见图7)第二层与第三层组合的系统折射率为 $Y = n_2^2/n_3$, 当 $n_2 > n_3$ 时, 有 $Y > n_3$, 也就是增加了一层后, 基底的折射率从 n_3 增大到 n_2^2/n_3 , 这样就加大了外层着色物质 n_1 与基底的折射率差值, 所以颜料的随角异色效果增强。

3 结 论

采用多层膜包覆, 能够改善颜料的反射率, 颜料的颜色会有很大的变化。在三层结构颜料外再包覆一层不同颜色的着色物质, 制得的四层结构颜料出现最低反射率, 与三层结构相比颜料的光泽和颜色都会增强, 随角异色效果显著, 颜料随观察角度会显现三种不同的颜色变化。

参 考 文 献

- [1] XIAO Ang, SUN Jiā-yue, DU Hāi-yan, et al(肖 昂, 孙家跃, 杜海燕, 等). Chemistry Bulletin(化学通报), 2003, 66: W107.
- [2] WANG Jin, WANG Jing, ZHENG Rong-er, et al(王 进, 王 晶, 郑荣儿, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1266.
- [3] Rozumek, Olivier, Muller, et al. US Patent 6695905, 2004.
- [4] Gale. US Patent 6485556, 2002.
- [5] DU Hāi-yan, CHEN Qī-rong, SUN Jiā-yue, et al(杜海燕, 陈启荣, 孙家跃, 等). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2006, 25(4): 32.
- [6] DU Hāi-yan, CHEN Qī-rong, SUN Jiā-yue, et al(杜海燕, 陈启荣, 孙家跃, 等). Chemistry Bulletin(化学通报), 2006, 69(11): 831.
- [7] De Luca, et al. US Patent 5611851, 1997.
- [8] TANG Jiā-fa, ZHENG-quan(唐晋发, 郑 权). Applied Film Optics(应用薄膜光学). Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers(上海: 上海科学技术出版社), 1984. 120.

Preparation and Spectra Characterization of Optically Variable Pigments with Four Symmetrical Configurations

DU Hāi-yan, CHEN Qī-rong, SUN Jiā-yue*

College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China

Abstract The optically variable pigments with four symmetrical configurations were obtained by using the mica titanium as the host materials, which was pretreated in acid and alkaline condition. The reflection differences between the host materials and the coatings were increased by optimizing the number of layers and the arrangement order. The optically variable effect was investigated by X-Rite M A86II five angles spectrophotometer. The impact of symmetrical configurations on improving the color travel effect was studied, and the influence of different coating materials on the hue and the color travel effect was researched. The results show that the reflection rate and the color travel effect of the pigment were improved by coating another material on three symmetrical configurations.

Keywords Optically variable; Pigment; Four symmetrical configurations; Wetting chemical method; Spectra

(Received Jun. 2, 2006; accepted Aug. 28, 2006)

* Corresponding author