JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

February, 2016

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.02.18

通过包覆含铝物质提高氧化铁黄颜料的耐热性能

潘国祥^{1,2},盛欧微¹,陈 健^{1,3},李金花²,曹 枫¹

(1. 湖州师范学院材料化学系,浙江 湖州 313000;2. 升华集团德清华源颜料有限公司,浙江 德清 313220; 3. 浙江工业大学化学工程学院,杭州 310032)

摘 要:氧化铁黄的耐热性能较差,177 ℃便开始脱水变色,因此在塑料和高温涂料行业的应用受到限制。通过水热法和沉 淀法相结合的方式,在氧化铁黄表面包覆一层含铝物质,制备耐热型包覆氧化铁黄颜料,探讨水热处理时间、温度及 pH 值 对包覆铁黄耐热性能的影响。得到了最佳反应条件如下: pH 为 8、180 ℃水热处理 6 h 时,铁黄的耐热温度可达 240 ℃,色 差为 2.58。同时分析了不同 pH 值条件下包覆铁黄耐热性能差异的原因,结果表明:主要是由包覆层形成物质不同引起,其 中 pH 为 4 和 6 时,包覆层为钠明矾石和羟基氧化铝的混合物; pH 为 8 和 10 时,包覆层为羟基氧化铝;与未包覆铁黄相比,包覆铁黄的耐热性能明显提升。

关键词:氧化铁黄,水热处理,包覆,耐热性能
 中图分类号:TQ620 文献标志码:A 文章编号:0454-5648(2016)02-0308-06
 网络出版时间:2016-01-25 12:07:58 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20160125.1207.014.html

Thermal Resistant Properties Improvement of Iron Oxide Yellow Pigment *via* Coating Substances Containing Aluminum

PAN Guoxiang^{1,2}, SHENG Ouwei¹, CHEN Jian^{1,3}, LI Jinhua², CAO Feng¹ (1. Department of Materials Chemistry, Huzhou University, Huzhou 313000, Zhejiang, China;

Shenghua Group Deqing Huayuan Pigment Co., Ltd., Deqing 313220, Zhejiang, China;

3. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The application of iron oxide yellow in paints and plastics industries is restricted due to the poor heat resistance leading to water loss at 177 $^{\circ}$ C. The heat-resistant iron oxide yellow was prepared by combined hydrothermal and precipitation methods to coat substances containing Al on the surface of iron oxide yellow. The effects of hydrothermal reaction time, hydrothermal reaction temperature and pH value on the thermal properties of coated iron oxide yellow were investigated. The optimal reaction conditions obtained are reaction temperature of 180 $^{\circ}$ C, reaction pH value of 8, hydrothermal processing time of 6 h, heat resistance of yellow iron oxides of 240 $^{\circ}$ C, and color difference of 2.58. The results show that the different coating layers lead to different heat resistances of the samples. When the pH value is 4 or 6, the coating layer is natroalunite and aluminum oxyhydroxide mixture. While the pH value increases to 8 or 10, the surface of coating layer is aluminum oxyhydroxide. Based on the results by thermal analysis, the heat resistance property of coating iron oxide yellow is promoted, compared to that of ordinary pigment.

Keywords: iron oxide yellow; hydrothermal treatment; coated; heat resistance properties

氧化铁黄又称羟基氧化铁,简称铁黄,化学式 为 Fe₂O₃·H₂O 或 FeOOH,呈黄色粉末状。铁黄的着 色力几乎与铅铬黄相近,耐光性能达 6~7 级^[1]。氧 化铁黄由于有良好的耐候性、遮盖力而被广泛应用 于涂料、塑料、橡胶和医药等行业^[2]。目前国内外 制备氧化铁黄颜料的主要方法有胶体化学法^[3]、空 气氧化法^[4]、羰基铁氧化法^[5]、氯酸钠氧化法^[6]等。
普通氧化铁黄颜料在 177 ℃开始脱水,
270~300 ℃脱水加速转变成铁红,而塑料的注塑成
型温度一般在 220 ℃以上,烤漆型涂料的加工温度
在 200~240 ℃之间。因此,普通铁黄颜料在塑料加工
和烘烤型涂料等高温场合中的应用受到了限制^[7-9]。

收稿日期: 2015-05-19。 修订日期: 2015-10-20。

基金项目: 湖州市科技计划项目(2013GY05)。

第一作者:潘国祥(1981—),男,博士,副教授。

Received date: 2015–05–19. Revised date: 2015–10–20. First author: PAN Guoxiang (1981–), male, Ph.D., Associate Professor. E-mail: pgxzjut@163.com

通过表面包覆的方法,在铁黄颜料表面包覆一层耐 热物质可使其脱水温度提高,从而使得铁黄颜料适 用于塑料和涂料行业^[10]。

目前,通过包覆提高氧化铁黄耐热性能的方法 主要有水热法和沉淀法^[11]。曹宏明等^[12]采用尿素作 为沉淀剂,在铁黄表面采用均匀沉淀法包铝,也发 现了其耐热性能有显著提高。为此,通过水热法和 沉淀法相结合的方式,在氧化铁黄表面包覆一层 含铝物质,制备耐热型氧化铁黄颜料,探讨了不同 pH 值、不同水热处理时间及温度对铁黄耐热性能 的影响。

1 实验

1.1 制备

铁黄(升华集团德清华源颜料有限公司,型号 810)、硫酸铝(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)。

称取 10.0g 铁黄粉末,加入 100 mL 去离子水, 搅拌分散 30 min 得到铁黄悬浮液。将铁黄悬浮液转 入 250 mL 烧杯中,置于恒温水浴锅中,水浴温度为 90 ℃,以 Al₂(SO₄)₃和 NaOH 为包覆剂,通过控制 Al₂(SO₄)₃的滴速来控制滴加时间,通过控制 NaOH 的滴速来调节铁黄悬浮液的 pH 值(分别为 4、6、8、 10)。滴加完成后将其转入反应釜并置于烘箱中,控 制烘箱温度(120、150、180 ℃)及反应时间(2、6、 10 h),样品经抽滤、洗涤、烘干、磨细,即制得成 品耐温氧化铁黄。空白试样:用蒸馏水代替铁黄悬 浮液,在 pH 为 4、6、8、10 条件下合成包覆层并 在 180 ℃水热处理 6h。

1.2 表征

用北京普析 XD-6 型 X 射线衍射仪测试样品的 晶体结构, Cu 靶, K_α射线, λ =0.154 nm, 扫描速率 为 8(°)/min, 扫描范围 5°~80°, 石墨滤波。用 NICOLET5700 型 Fourier 红外分析仪分析样品组 成, KBr 压片(样品/KBr=1/100), 分辨率为 0.2 cm⁻¹。 用北京恒久科学仪器厂 CRY-2P 型热分析仪测量样 品的热性能,程序升温速率为 4 ℃/min,温度范围 25~400 ℃。用 Hitachi S-3400N 型附带能谱仪的扫描 电子显微镜,在15 kV 对样品放大10 000 倍进行测试。

1.3 耐热性能测试

按照颜料干粉耐热测定法(HG/T 3853—2006) 测试颜料的粉体耐热性,测试温度设定为 240 ℃。

将烘箱温度设定为 240 ℃,待烘箱温度稳定后, 将装有 2.0g 待测样品粉体的坩埚放入烘箱中,待烘 箱温度回升到 240 ℃时开始计时,30 min 后将样品 取出,待样品冷却后用 CM-5 色差仪测量颜料烘烤 前后的色差。色差根据 Hunter 色差公式计算:

$$\Delta E = [\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2]^{1/2}$$

其中: $\Delta L = L' - L$, +表示偏白, -表示偏暗; $\Delta a = a' - a$, +表示偏红, -表示偏绿; $\Delta b = b' - b$, +表示偏黄, -表示偏蓝。L 和 L'分别代表烘烤前后颜料的亮度值;<math>a 和 a'分别代表烘烤前后颜料的红/绿值; b 和 b'分别代表烘烤前后颜料的黄/蓝。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对颜料耐热性的影响

2.1.1 pH 值的影响 表 1 为 pH 值对 180 ℃水热 处理 6 h 条件下制备的包覆铁黄样品耐热测试前后 色差的影响。

表 1 pH 值对样品耐热测试前后色差的影响

able 1	Effect of pri on the unference in color of samples
	before and after baking

Color	Uncoated	pH=4	pH=6	pH=8	pH=10
ΔL	-9.04	-2.85	-2.20	-1.24	-2.24
Δa	5.45	1.74	1.15	1.66	1.61
Δb	-12.66	-3.51	-3.41	-1.54	-3.24
ΔE	16.45	4.85	4.22	2.58	4.25

 ΔL , Δa , Δb and ΔE indicate lightness difference, red/green difference, yellow/blue difference and color difference of iron oxides yellow samples before and after heat treatment, respectively.

由表 1 可知,不同 pH 值条件下,包覆铁黄的 耐热性能相差较大。随着 pH 值的增大,色差值先 变小,后变大。其中 pH 为 8 时,包覆铁黄的色差 值最小,ΔE 约为 2.58。

2.1.2 水热处理温度的影响 表 2 为 pH 为 8,不 同温度下水热处理 6 h 制备的铁黄的耐热性能。由表 2 可知,经含铝物质包覆后,铁黄耐热性能得到 明显的提升。随着水热处理温度的增大,色差值逐 渐变小,耐热性逐渐提高。其中 180℃水热处理时, 包覆铁黄的色差值最小。

表 2 水热处理温度对样品耐热测试前后色差的影响 Table 2 Hydrothermal temperature on the difference in color of samples before and after baking

		Without	Hydrothermal treated			
Color	Uncoated	hydrotherm-	120 °C	150 °C	180 °C	
		al treated				
ΔL	-9.04	-3.12	-2.84	-1.20	-1.24	
Δa	5.45	1.62	1.39	1.27	1.66	
Δb	-12.66	-4.61	-4.96	-2.28	-1.54	
ΔE	16.48	5.80	5.89	2.87	2.58	

2.1.3 水热处理时间的影响 控制 pH 为 8,水热 处理温度为 180 ℃,探究水热处理时间对铁黄耐热

性能的影响。由表 3 可知, 经含铝物质包覆后, 铁 黄耐热测试前后色差值明显变小,耐热性得到提升。 随着水热处理时间的增大, 色差值先变小, 后变大, 其中水热处理 6 h 时, 包覆铁黄的色差值最小, Δ*E* 约为 2.58。这可能是由于水热处理 2 h 时, 包覆层 羟基氧化铝发生团聚; 水热处理 10h 时, 包覆层羟 基氧化铝的直径增大; 而水热处理 6 h 时, 包覆层 分散性最好, 导致其耐热性能较好^[13]。

表 3 水热处理时间对样品耐热测试前后色差的影响 Table 3 Hydrothermal treatment time on the difference in color of samples before and after baking

Color	Without		Hydr	Hydrothermal treated		
	Uncoated	hydrothermal treated	2 h	6 h	10 h	
ΔL	-9.04	-3.12	-2.26	-1.24	-2.27	
Δa	5.45	1.62	1.94	1.66	1.46	
Δb	-12.66	-4.61	-3.77	-1.54	-3.75	
ΔE	16.48	5.80	4.87	2.58	4.62	

2.2 包覆铁黄结构表征

图 1a 为包覆型氧化铁黄的 XRD 谱。从图 1a 可 得,不同 pH 值条件下包覆的氧化铁黄存在明显的 (020)、(110)、(021)、(101)、(111)、(221)、(151)等 氧化铁黄的特征衍射峰,与未包覆的氧化铁黄相比, 没有出现明显的含铝物质等其他的衍射峰。这可能 是由于氧化铁黄的 XRD 特征峰强度明显高于包覆 层的 XRD 特征峰强度,屏蔽了包覆层物质的 XRD 衍射峰的缘故。图 1b 为含铝物质包覆层的 XRD 谱, 可以看出,在 pH 为 4 和 6 的条件下合成的包覆层 物质是羟基氧化铝和钠明矾石的混合物,而在 pH 为8和10的条件下合成的包覆层是羟基氧化铝,但 是在不同 pH 条件下合成的包覆层物质各特征峰的 强度也不同。随着 pH 值的降低, 羟基氧化铝的特 征峰明显减弱, 钠明矾石的特征峰明显增强。表明 所生成的包覆层是一种混合物,混合物中包括钠明 矾石和羟基氧化铝这两种物质,因为这两种物质对 铁黄的包覆效果不同,导致了不同 pH 条件下合成 的包覆铁黄的耐热性差异。

图 2a 为包覆型氧化铁黄的 FTIR 谱。从图 2a 可得,铁黄在 3 120 cm⁻¹ 处的强吸收峰由铁黄的 —OH 伸缩振动引起,在 900、790、612、476 cm⁻¹ 处出现的 4 个吸收峰为 α-FeOOH 的特征吸收峰。 图 2b 为包覆层含铝物质的 FT-IR 谱,其中 pH 为 8 和 10 时,表面包覆层羟基氧化铝的红外特征吸收峰 出现在 738、612、487 cm⁻¹左右,分别对应 Al—O



(b) Coating substances

图 1 不同 pH 值下包覆型氧化铁黄与包覆层含铝物质的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of coated yellow iron oxideand coating substances containing aluminum at different pH values

的扭曲振动、伸缩振动和弯曲振动^[14],特征吸收峰 3 303、3 088、1 071 cm⁻¹ 由羟基氧化铝的—OH 伸 缩振动和弯曲振动引起^[15]。其中 pH 为 4 和 6 时, 表面包覆层钠明矾石的红外特征吸收峰 3 450 cm⁻¹ 是由—OH 基团伸缩振动引起, 1 236、601 cm⁻¹ 是 由 SO₄²⁻的伸缩振动和弯曲振动引起^[16],同时存在 包覆层羟基氧化铝的 1 087、477 cm⁻¹ 红外特征吸收 峰,这也与 XRD 表征一致,证实 pH 为 4 和 6 时, 包覆层是羟基氧化铝和钠明矾石的混合物。包覆 后的铁黄样品除了出现原铁黄的特征吸收峰之 外,还出现了 1 072 cm⁻¹ 的羟基氧化铝和 3 450 cm⁻¹ 的钠明矾石的红外特征峰,说明铁黄表面已经成功 包覆了含铝物质层,以上红外表征结果与 XRD 分 析结论相一致。

图 3 为包覆铁黄与未包覆铁黄的 SEM 照片和 EDS 谱。图 4 为包覆型氧化铁黄和包覆物质的热分 析曲线。从图 3 可知,包覆前的氧化铁黄(图 3a)具 有典型的针状结构,颗粒间没有团聚现象,分散性







(a) FeOOH

(b) pH=4, coated FeOOH

(c) pH=6, coated FeOOH



(d) pH=8, coated FeOOH







Fig. 3 SEM photographs and EDS spectra of yellow iron oxide before and after coated at different pH values

较好。而不同 pH 条件下合成的包覆铁黄晶体结构差 异较大,其中 pH 为 4 和 6 时(图 3b、图 3c),包覆铁 黄除了维持原先的针状结构之外,还出现了片状结 构。pH 为 8 和 10 时(图 3d、图 3e),包覆铁黄为针 状结构。选取 pH 为 4 和 8 的包覆铁黄进行 EDS 分 析,当选取 pH 为 4 的片状区域分析(图 3f)时,发现 除了原有的铁黄中的铁、氧元素之外,还出现了钠、 铝、硫元素,且 n(Na):n(Al):n(S)=1:3:2,符合钠明 矾石的化学式 NaAl₃(SO₄)₂(OH)₆,证实片状结构的 出现是由于钠明矾石的自身成核。当选取 pH 为 4 的针状区域和 pH 为 8 的包覆铁黄分析(图 3 g、图 3 h)时,发现除了含有铁、氧元素外,还含有铝元素。 结合 XRD 和 FTIR 谱,可以证实,包覆在氧化铁黄 表面的物质是羟基氧化铝,而片状物质为钠明矾石。



Fig. 4 TG-DTG-DTA curves of coated yellow iron oxide and coating substances

图 4 为包覆型氧化铁黄与包覆层物质的 TG-DTG-DTA 曲线。从图 4a 和图 4b 的 TG-DTG 曲 线可知,230 ℃时,普通氧化铁黄脱水速率明显加 快。包覆后,该温度得到一定的提升。图 4e 的 DTA 曲线上的脱水吸热峰由289 ℃向高温区移动,说明 铁黄包覆后耐热性得到了提升。图 4b、图 4d、图 4f 分别为包覆层物质的 TG、DTG 和 DTA 曲线。在 100 ℃以上未观测到明显的脱水吸热峰,证明包覆 层对不同 pH 条件下合成的包覆铁黄的热分析图谱 影响不大。不同 pH 条件下合成的包覆铁黄的 TG-DTG--DTA 表征结果与色差测试结果一致。

3 结论

通过水热法和沉淀法相结合的方式,在氧化铁 黄表面包覆一层含铝物质,制备耐热型包覆氧化铁 黄颜料。探讨了反应 pH 值、水热处理时间和水热 处理温度等因素对耐热性能的影响。当合成条件 pH=8,180 ℃水热处理 6 h 时,包覆颜料耐热性最 好,色差仅为 2.58。含铝物质已成功地包覆在氧化 铁黄表面。而且不同 pH 值的条件下,耐热性能的 差异是由包覆层的生成物质不同引起,其中 pH 为 4 和 6 时,包覆层为羟基氧化铝和钠明矾石的混合物, pH 为 8 和 10 时,包覆层是羟基氧化铝。与未包覆 铁黄相比,包覆铁黄的耐热性能明显提升。

参考文献:

- 姚佐胜,孙晓庆,杜松松.液相纯碱法生产氧化铁黄技术研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(10): 46-49.
 YAO Zuosheng, SUN Xiaoqing, DU Songsong. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2014, 46(10): 46-49.
 李金磊,胡兵,宋建民. 钛白副产硫酸亚铁制备超细透明氧化铁黄
- 研究[J]. 湖北工业大学学报, 2012, 27(2): 64-66. LI Jinlei, HU Bing, SONG Jianmin. J Hubei Univ Technol (in Chinese), 2012, 27(2): 64-66.
- [3] 胡鸿飞,李大成,吉红兵.纳米氧化铁的制备方法及进展[J].四川 有色金属,2001(1):15-20.
 HU Hongfei, LI Dacheng, JI Hongbing. Sichuan Nonferrous Met(in Chinese), 2001(1): 15-20.
- [4] 胡兵,龙化云,黄光斗.均匀沉淀法制备超细微孔氧化铁黄原料[J]. 湖北工学院学报,2003,18(1):53-55.

HU Bing, LONG Huayun, HUANG Guangdou.J Hubei Univ Technol (in Chinese), 2003, 18(1): 53–55.

[5] 陈玉杰,魏琦峰. 透明氧化铁黄制备工艺现状[J]. 上海涂料, 2009, 49(7): 16–19.
 CHEN Yujie, WEI Qifeng. Shanghai Coat (in Chinese), 2009, 49(7):

16–19.

- [6] 黄坚, 龚竹青, 冯刚. 氯酸钠氧化法制备超细氧化铁黄的研究[J]. 广东化工, 2007, 32(2): 17–21.
 HUANG Jian, GONG Zhuqing, FENG Gang.Guangdong Chem Ind (in Chinese), 2007, 32(2): 17–21.
- [7] 盛欧微, 潘国祥, 李金花, 等. 包覆型耐温氧化铁黄颜料制备技术 研究进展[J]. 化工进展,2014, 33 (Z1): 224–227.
 SHENG Ouwei, PAN Guoxiang, LI Jinhua, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2014, 33(Z1): 224–227.
- [8] 邹雪华,陈天虎,刘海波,等. 热处理针铁矿的结构与色度演化[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 669–673.
 ZOU Xuehua, CHEN Tianhu, LIU Haibo, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2013, 41(5): 669–673.
- [9] 邹雪华,陈天虎,张萍,等. 天然针铁矿热处理产物的结构特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1442–1443.
 ZOU Xuehua, CHEN Tianhu, ZHANG Ping, et al. J Chine Ceram Soc, 2013, 41(10): 1442–1443.
- [10] 宣绍峰,李月娥,曹宏明,等.乙酸乙酯作潜伏性酸对铁黄表面改 性处理的研究[J]. 中国粉体技术,2008,14(4):38-39.
- [11] SOICHIRO N, TAKASHI A, KAZUAKI A. Method for improvement of properties of synthetic yellow iron oxide [P]. US patent: 3969494, 1976-07-13.
- [12] 曹宏明. 高档颜料铁黄的合成与表面处理技术的研究[D]. 上海:
 华东理工大学, 2000.
 CAO Hongming. Shanghai: East China University of Science and

Technology, 2000.
[13] 李兆, 江元汝, 徐克, 等. 一维纤维状α-Al₂O₃粉体的水热-热解法制备与表征[J]. 材料导报, 2013, 27(16): 59–62.
LI Zhao, JIANG Yuanru, XU Ke, et al. Mater Rev (in Chinese), 2013,

- 27(16): 59-62.
 [14] 杜雪莲,孙耀祖. pH值对氢氧化铝晶相及微结构的影响[J]. 郑州大 学学报, 2001, 32(5): 39-41.
 DU Xuelian, SUN Yaozu. J Zhengzhou Univ (in Chinese), 2001, 32(5): 39-41.
- [15] 吕建刚,张娟,丁维平,等.勃姆石AIOOH纳米管的合成与表征[J]. 无机化学学报,2007,23(5):897–900.
 LV Jiangang, ZHANG Juan, DING Weiping, et al. J Inorg Chem (in Chinese), 2007, 23(5): 897–900.
- [16] 王翠芝,张文媛.紫金山金铜矿明矾石的红外光谱及XRD特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(7): 1969–1972.
 Wang Cuizhi, Zhang Wenyuan. Spectrosc SpectAnal (in Chinese), 2013, 33(7): 1969–1972.