

文章编号: 1000-324X(2003)03-0645-08

AE0₉/醇/烷/水系反相微乳液陶瓷墨水制备与性能研究

郭瑞松, 齐海涛, 李金有, 陈玉如, 杨正方, 袁启明

(天津大学材料学院, 天津 300072)

摘 要: AE0₉/醇/烷/水系反相微乳液具有相当优异的溶水性能, 选择该系用于陶瓷墨水制备, 就醇的种类和用量对反相微乳液区的影响进行了研究, 划定了该区在拟三元相图中的位置, 确定了体系最佳溶水量条件. 以 ZrOCl₂·8H₂O 和 NH₃·H₂O 溶液分别替代优化体系中的水, 获得 2 个反相微乳液, 再将它们混合, 通过反应制得陶瓷墨水. 测定分析了陶瓷墨水理化性能变化规律, 针对喷射打印成型硬件要求, 对二者性能匹配性进行重点考察.

关 键 词: 陶瓷墨水; 反相微乳液; 拟三元相图, 理化性能

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

微乳液体系是指由表面活性剂-助表面活性剂-油-水构成的热力学稳定的均相体系, 宏观上呈各向同性、外观透明或半透明, 微观上由表面活性剂界面膜所稳定的一种或两种液体的微滴所组成. 目前微乳化技术已渗透到包括材料科学在内的许多学科领域, 成为国际上热门的、具有巨大应用潜力的研究领域.

前几年, 许多研究^[1~7]报道了反相微乳液技术应用于纳米颗粒制备. 用反相微乳液法制备陶瓷墨水具有粒度细、分布均匀、无团聚、是热力学稳定体系等独特优点^[8], 已用于陶瓷墨水制备研究^[9~11]. 但是受其特性所限, 固相含量低是一个突出矛盾, 当务之急就是要提高体系溶水量, 才能使墨水固相含量获得提高.

研究发现, AE0₉/醇/烷/水系的反相微乳液具有相当优异的溶水性能, 因此选择该系就醇的种类和用量对反相微乳液区的影响以及拟三元相图进行了研究, 确定最佳溶水量条件. 在此基础上, 制备 ZrO₂ 反相微乳液陶瓷墨水, 测定分析陶瓷墨水的基本性能参数. 为了能够因地制宜实现喷射打印成型, 陶瓷墨水的理化性能必须与打印成型硬件相匹配, 本文对此进行了重点考察研究. 目前市售喷墨打印机有连续式和间歇式两种^[12~14], 对墨水理化性能有不同的指标要求^[9].

2 实验过程

2.1 醇的种类和用量对反相微乳液区的影响及拟三元相图的绘制

收稿日期: 2002-04-15, 收到修改稿日期: 2002-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (59972023)

作者简介: 郭瑞松 (1959-), 男, 博士, 教授. E-mail: rsguo@tju.edu.cn

以 AEO₉ 为乳化剂、去离子水为水相, 分别以正丁醇、正戊醇、正己醇为助乳化剂, 以正辛烷为油相, 考察各组分含量变动时水-油-乳化剂(含助乳化剂)之间的相变化. 实验具体操作过程、体系确定与相区边界确定细节请参阅文献 [11].

2.2 陶瓷墨水制备

根据优化的体系, 以不同浓度的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液分别替换水, 考察体系对其增溶能力, 并获得两种不同含量的反相微乳液. 在电磁搅拌和严格控制加入速率条件下, 在 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 反相微乳液中加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反相微乳液, 通过反应得到一系列不同浓度的 ZrO_2 的反相微乳液. 其间 pH 值由 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反相微乳液加入量来调节.

2.3 测定陶瓷墨水性能

过程步骤请参阅文献 [11].

3 结果和讨论

3.1 体系的确定

根据前人经验与结果^[15,16], 考虑烷烃的物理性能, 选取正辛烷作为油相. 根据目测法、电导率法、离心分离法三种方法综合判断不同配比 AEO₉/醇/烷/水体系在 20°C 时的反相微乳区在拟三元相图中的位置(见图 1). S+A 为 AEO₉+醇质量和, O 为烷的质量, W 为水的质量. 反相微乳液区在相界线上, a、b、c、d 分别表示 AEO₉ 和醇的质量比为 3:1、3:2、1:1、2:3. 本实验对电导率、流变性能、离心沉降、透射光谱的测定均未发现异常变化, 而且对陶瓷墨水样品的透射电镜分析发现颗粒处于纳米级, 形状为球形, 以上情况皆说明为反相微乳液结构, 因此认为相图中所画相界线以内均为反相微乳液区.

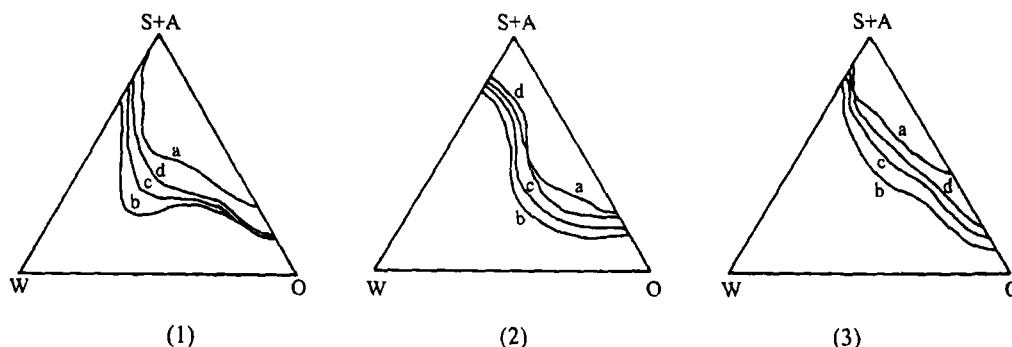


图 1 反相微乳液区在拟三元相图上的位置

Fig. 1 Microemulsion region in quasi-ternary phase diagrams

(1) AEO₉/n-butanol/n-octane/water; (2) AEO₉/n-pentanol/n-octane/water; (3) AEO₉/n-hexanol/n-octane/water.
a,b,c,d represent the ratios of AEO₉ to alcohol, they are 3:1, 3:2, 1:1, 2:3 in mass respectively

反相微乳液区范围基本按 AEO₉ 和醇质量比 3:2>1:1>2:3>3:1 的规律递减, 其原因可从 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) 值进行解释. 按 Davis^[17] 结构因子计算法, AEO₉ 的 HLB 值为 14.0, 表 1 是 AEO₉ 和醇复配后的 HLB 值. 当 AEO₉ 和醇的质量比为 3:2 时, 三种组合的复配 HLB 值在 11.0±0.2 之间变动, 说明在 20°C 时对于正辛烷和去离子水而言, 体系的 AEO₉ 和醇复配 HLB 值在 11.0 左右为最好. 另外, 当醇加入量较低时, 随醇的加入, 界面

张力降低, 界面柔性增加, 界面面积增大, 溶水性能增加; 当醇量足够大, 例如 AEO₉ 和醇质量比在 1:1 以上时, 界面流动性过大, 液滴间相互吸引, 微乳液遭到破坏, 溶水量下降。

表 1 AEO₉和醇的复配 HLB 值Table 1 Comprehensive HLB of AEO₉ and alcohols

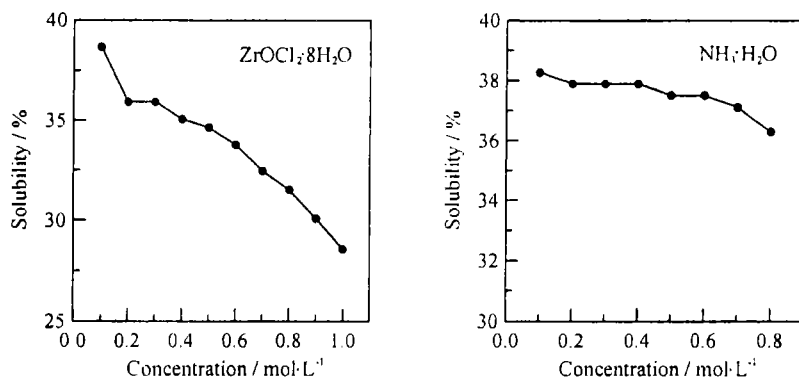
Ratio of AEO ₉ to alcohol	3:1			3:2			1:1			2:3			0:1		
Complex emulsifier	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Comprehensive HLB value	12.25	12.125	12.0	11.2	11.0	10.8	10.5	10.25	10.0	9.8	9.5	9.2	7.0	6.5	6.0

A—AEO₉+n-butanol; B—AEO₉+n-pentanol; C—AEO₉+n-hexanol

从图 1 可见, AEO₉ 和正丁醇的组合效果好于其它组合, 水的增溶量大。该结果基本符合 Bansal 等^[18] 提出的碳原子数相关性方程 $N_S = N_A + N_C$, 即当醇的碳链长与油的碳链长之和等于表面活性剂非极性基碳链长度时构成的混合膜排列齐整、牢固, 所获微乳液区面积最大。为了获取尽可能大的水油比, 减少表面活性剂用量, 从本体系反相微乳液区相图推出最大溶水量时乳化剂和油相的组成为 AEO₉: 正丁醇: 正辛烷 = 25.7wt%:16.8wt%:57.5wt%, 温度控制在 25°C 左右有利于体系稳定性。

3.2 不同浓度 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液在反相微乳液中的溶解度

为了制得固相含量尽可能高的陶瓷墨水, 要求反相微乳液获得尽可能大的溶水量。由于非离子表面活性剂对电解质的敏感性较离子型表面活性剂小得多, 因此非离子体系获得微乳液的盐度范围 (即电解质的种类和浓度范围) 也较宽, 例如对 1mol/L 的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶液依然有 28% 左右的增溶度。作为电解质, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 虽不压缩界面膜与水之间的双电层, 但会破坏水的结构, 破坏了醚氧原子与水之间的氢键, 从而导致表面活性剂的亲水性减弱, 增溶度降低。由图 2 可知, 随 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶液浓度的增大, 它在反相微乳液体系中的加入量呈递减趋势。 NH_4OH 也有同样效果, 只不过较为轻微而已。

图 2 25°C 时不同浓度 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 NH_4OH 溶液在反相微乳液中的溶解度Fig. 2 Maximal solubility of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and NH_4OH solutions with different concentrations in the reverse microemulsion (25°C)

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的浓度及加入量是配制陶瓷墨水成功与否的关键, 当前者浓度不大于 0.5 mol/L 以及溶度不大于 33%, 后者浓度不大于 5 mol/L 以及溶度不大于 26%,

体系 pH 值控制在 8 以下时, 由它们反应得到的 3 个陶瓷墨水都是稳定的 (表 2), 综合性能良好。

表 2 ZrO_2 陶瓷墨水配方 (25°C)Table 2 Compositions of ZrO_2 ceramic inks (25°C)

No.	$\text{AE}(\text{O}_9)/\text{wt}\%$	n-butanol/wt%	n-octane/wt%	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{wt}\%$	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{wt}\%$	Solid content/wt%
1	14.4	9.4	31.7	25.0	19.4	2.2
2	14.9	9.7	32.6	25.7	17.9	2.4
3	14.1	9.2	30.8	27.0	18.9	2.5

3.3 陶瓷墨水理化性能

3.3.1 电导率

由图 3 可见, No.1 和 No.2 墨水在 $\text{pH} > 9$ 以及 No.3 墨水在 $\text{pH} > 6$ 时电导率大幅上升, 均表示反相微乳液遭到破坏, 认为是浓度增大。水核内颗粒长大过程过快, 破坏界面膜所致。连续式喷墨打印机要求陶瓷墨水必须具有一定的导电能力 (电导率 $> 100 \text{ mS/m}$), 以便墨水可以在电场作用下偏转、射出。反相微乳液的电导主要由电解质离子透过界面层产生, 另外在电场下液滴的迁移和碰撞会引起表面活性剂分子的弹跳造成界面膜缺损, 有助于电导^[19,20]。图 3 表明, 反相微乳液陶瓷墨水的电导率达不到连续式打印机的要求, 这是由连续相烷烃为不良导体所致。

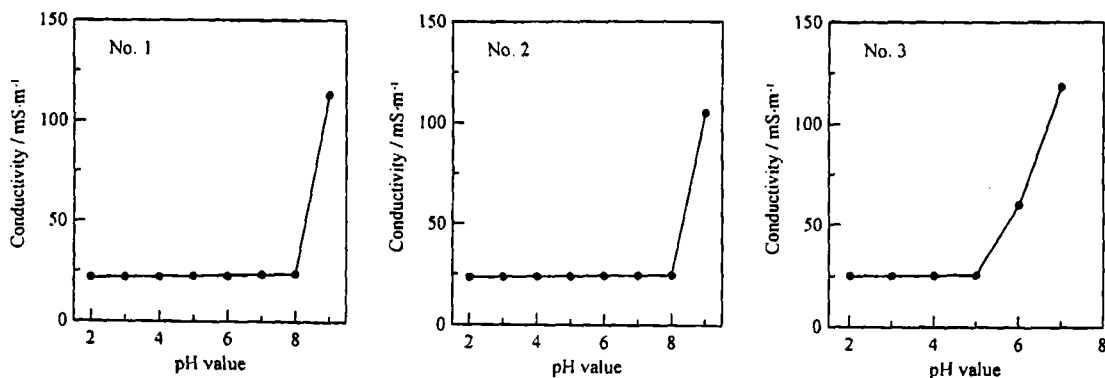


图 3 陶瓷墨水在不同 pH 值下电导率

Fig. 3 Conductivities of ceramic ink samples

3.3.2 流变性能

陶瓷墨水的粘度影响墨水通过喷头毛细管的流变学性能, 粘度太高, 喷射性差; 粘度太低, 墨水内摩擦太小, 呈弯月形后易发生阻尼振荡, 喷射速度相应减慢。连续式喷打墨水的粘度一般要求 $1 \sim 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 间歇式喷打墨水的粘度在 $1 \sim 30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。由图 4 可知, 随 ZrO_2 含量增加, 虽然陶瓷墨水粘度增加, 但仍处于间歇式喷打墨水的要求范围内, 而高于连续式喷打墨水的性能要求。随剪切速率增加, 粘度值均基本保持恒定, 未发现剪切稠化和剪切稀化现象, 对实现喷射打印成型有利。

3.3.3 表面张力

陶瓷墨水的表面张力主要影响两个过程: 一是墨水从喷嘴毛细管喷出时射流的分解成滴; 二是墨滴与成型载体界面的润湿作用. 油相作为连续相对表面张力的大小起主导作用, 而表面活性剂的存在将进一步降低陶瓷墨水的表面张力. 最初将油相选为正辛烷, 就考虑到其表面张力高于其它烷烃. 从图 5 可见各陶瓷墨水样品的表面张力在 38~50 mN/m 之间, 均满足喷打要求.

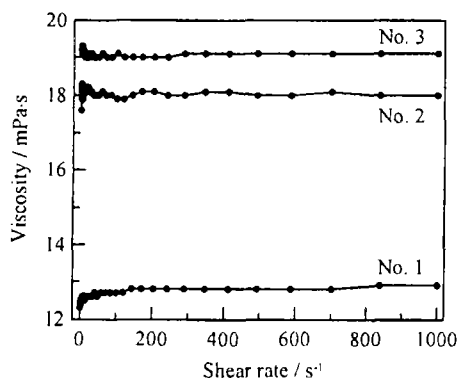


图 4 陶瓷墨水在不同剪切速率下的粘度值
Fig. 4 Viscosities of ceramic ink samples under different shear rates

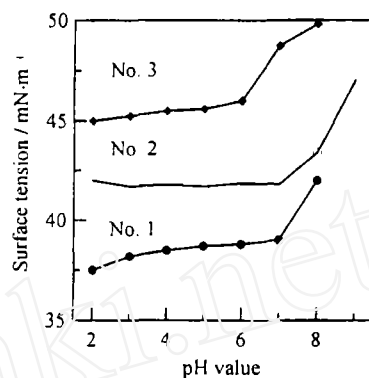


图 5 陶瓷墨水在不同 pH 值下表面张力
Fig. 5 Surface tensions of ceramic ink samples under different pH values

3.3.4 挥发性

陶瓷墨水的挥发性关系陶瓷墨水喷打后的干燥速率和成型性能. 挥发性好, 则在向载体喷射过程中液态物质减少得多, 有利于颗粒紧密堆积, 减少气孔率.

No.2 陶瓷墨水样品与普通市售墨水挥发性对比实验结果示于图 6, 二者测定条件完全相同. 陶瓷墨水具有较好的挥发性能, 随时间延长, 醇、烷、水将挥发殆尽, AEO₉ 部分挥发, 最终剩余 ZrO₂ 和部分 AEO₉, 这也表明在喷打过程中成型和陶瓷粒子的堆积将得到保证.

3.3.5 透光度

由透光光谱图 (图 7) 可以看出, 3 个陶瓷墨水样品紫外透光光谱与 AEO₉/正丁醇/正辛烷/水反相微乳液的紫外透光光谱基本相同, 峰的位置、分布基本一致, 只是随浓度变化峰值略变小, 透光度略有降低. 这说明它们均为反相微乳液, 其内部结构是基本相同的.

3.3.6 陶瓷墨水中颗粒形貌观察

通过透射电子显微分析 (图 8) 可见, No.2 样品分散性很好, 未见团聚产生, 粒径分布较窄 (4~6 nm), 呈现较好的球形状. No.1 和 No.3 样品与之类似. 说明水核在碰撞并发生反应时界面膜未受损, 表面活性剂和助表面活性剂在纳米颗粒形成时包裹在颗粒表面, 对生成的粒子起稳定和保护作用, 并防止了粒子的进一步长大.

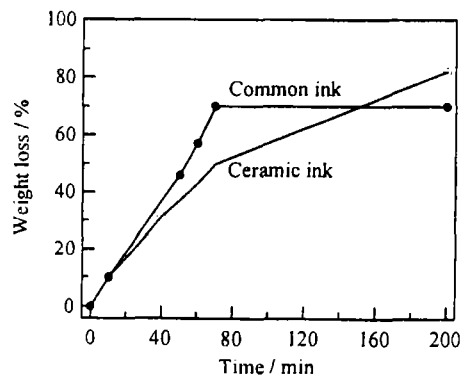


图 6 No.2 样品及普通墨水的挥发性能对比
Fig. 6 Volatility of sample No.2 and common ink

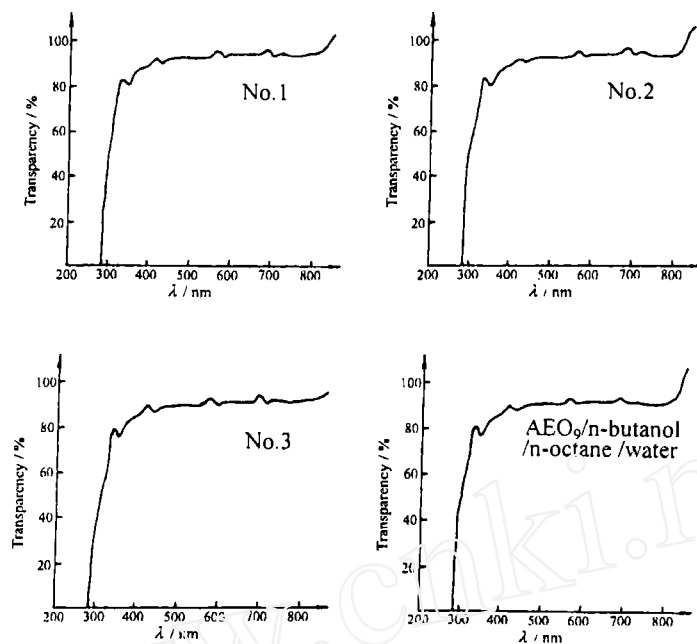


图 7 陶瓷墨水透光度图谱

Fig. 7 Transparency spectra of ceramic ink samples

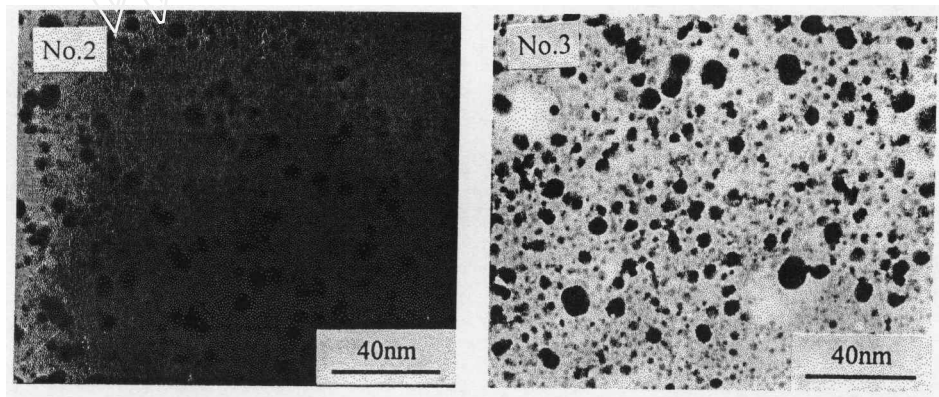


图 8 陶瓷墨水的 TEM 照片

Fig. 8 TEM photos of ceramic ink samples

4 结论

1. 将油相固定为正辛烷, 对不同醇作为助乳化剂时 AEO₉/醇/正辛烷/水体系划定了反相微乳液在拟三元相图中的区域位置. AEO₉/正丁醇/正辛烷/水体系优于其它体系, 当 AEO₉ 与正丁醇的质量比在 3:2 左右时反相微乳液区面积最大, 25°C 时该体系溶水量最大. 该体系获得最大溶水量、最小乳化剂加入量时的组成与温度条件为: AEO₉: 正丁醇: 正辛烷 = 25.7wt%:16.8wt%:57.5wt%, 温度控制在 25°C 左右为宜.

2. 通过氧氯化锆和氨水反相微乳液反应法制得 ZrO₂ 陶瓷墨水, 针对喷射打印墨水的性能要求考察了所制备的 ZrO₂ 陶瓷墨水的理化性能, 结果见表 3.

表 3 AEO₉系陶瓷墨水性能
Table 3 Properties of ceramic ink of AEO₉ system

Item	Property
Particle size and distribution	4~6nm, well-dispersed
Solid content	2.5 wt%
Viscosity	12.8~19.1 mPa·s
Surface tension	38~50 mN/m
Conductivity	20~26 mS/m
Stability	Remaining stable for more than 180 d
Volatility	Good

3. 陶瓷墨水理化性能基本满足间歇式喷墨打印机的指标要求, 对于连续式喷墨打印机而言尚需提高电导率、降低粘度. 固相含量虽有提高, 但仍需进一步采取措施改进.

参考文献

- [1] Anuradha T V, Ranganathan S. *Nanostructured Materials*, 1999, **12** (5): 1063-1069.
- [2] Jafelicci M Jr, Davelos M R, dos Santos F J, et al. *J. Non-Crystalline Solids*, 1999, **247**: 98-102.
- [3] Chive A D, Bruno B, Maurice B. *Langmuir*, 1998, **14** (19): 5355-5365.
- [4] Motte L, Billoudet F, Pileni M P. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31** (1): 38-42.
- [5] Qi L, Ma J, Cheng H, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, **108** (1): 117-126.
- [6] 杨传芳, 陈家镛 (YANG Chuan-fang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (5): 749-754.
- [7] Rawlinson D A, Sermon P A. *J. De Physique*, 1997, **7** (1): C1-755-C1-756.
- [8] 郭瑞松, 齐海涛, 郭多力, 等 (GUO Rui-song, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (6): 1049-1054.
- [9] Guo R, Qi H, Guo D, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2003, **23** (1): 115-122.
- [10] 郭瑞松, 丁 湘, 梁青菊, 等. 材料研究学报, 2001, **15** (5): 583-586.
- [11] 郭瑞松, 齐海涛, 陈贤礼, 等 (GUO Rui-song, et al). 硅酸盐学报 (Journal of Chinese Ceramic Society), 2002, **30** (4): 521-523.
- [12] Matthew M, Song J-H, Evans J R G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (7): 1653-1658.
- [13] Robert C D, Sol S. London: Academic Press, 1988. 328.
- [14] 王利军, 梁兴国, 刘志华, 等. 电子计算机与外部设备, 1997, **21** (4): 7-10.
- [15] Hou M J, Shah D O. *Langmuir*, 1987, **3** (6): 1086-1096.
- [16] Miller C A, Huan R-N, Benton W J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, **61** (3): 554-568.
- [17] 陈宗淇, 戴闽光. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1984. 158.
- [18] Bansal V K, Shah D O, O'Connell J P. *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, **75** (2): 462-475.
- [19] Paul S, Bisal S, Moulik S P. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96** (2): 896-901.
- [20] Mukhopadhyay L, Bhattacharya P K, Moulik S P. *Colloids and surfaces*, 1990, **50** (12): 295-308.

Preparation and Properties of AEO₉/Alcohol/Alkane/Water Reverse Microemulsion Ceramic Inks

GUO Rui-Song, QI Hai-Tao, LI Jin-You, CHEN Yu-Ru, YANG Zheng-Fang, YUAN Qi-Ming
(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The AEO₉/alcohol/alkane/water system, which has excellent water-dissolving characteristics, was chosen for the preparation of ceramic inks. In this paper, different kinds and amounts of alcohols were used to investigate the effects on microemulsion region in the quasi-ternary phase diagram of the system. The microemulsion region was determined and the conditions for the maximum water-dissolving were given. Water for the optimized system of AEO₉/alcohol/alkane/water was replaced by zirconium oxychloride solution and ammonia solution respectively and two clear reverse microemulsions were obtained. Then the ceramic inks were readily prepared by reaction after mixing them homogeneously. The properties of the inks, such as viscosity, surface tension, conductivity, stability etc. were systematically determined and analyzed. The match between ink and printer was discussed based on the demands of ink-jet printer available.

Key words microemulsion; ceramic ink; quasi-ternary phase diagram; physicochemical property