

文章编号: 1005—8893 (2005) 02—0061—04

# $\text{Al}_2\text{O}_3$ 流延浆料中分散剂的选择和使用<sup>\*</sup>

周丽敏

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 讨论了分散剂分子碳—碳主链长度、支链结构、 $\text{C}=\text{C}$  双键及羟基等结构因素对有机溶剂系统中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  流延浆料稳定性的影响; 简述了分散剂添加量对浆料稳定性的影响, 并解释了相关现象; 在此基础上提出了一种新的方法, 即利用不同分散剂的共同作用来提高分散效果, 为更有效地选择和使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  流延浆料分散剂提供参考。

**关键词:** 分散剂; 结构; 添加量; 稳定性

中图分类号: TQ 174

文献标识码: A

流延法<sup>[1]</sup>因其生产效率高, 产品一致性好, 性能稳定而被认为是制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷基板的一种有效方法。流延成型时, 粉料颗粒在浆料中的分散均一性直接影响着基板素坯的质量及其烧结特性, 从而影响烧结后材料的性能<sup>[2]</sup>。因此, 通常要加入分散剂来阻止絮凝, 以使流延浆料具有好的均匀性、适宜的粘度以及高的固相含量。

目前流延法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板使用的主要是有机溶剂<sup>[3]</sup>, 因此需要有能够适用于有机系统的分散剂。在选择和使用分散剂的时候需要从多方面加以考虑, 影响分散剂分散效果的因素主要有: 分散剂的结构、添加量以及不同分散剂的共同作用等。

## 1 分散剂的结构对浆料稳定性的影响

Lu—Cun Guo<sup>[4]</sup>对有机溶剂系统中常用的分散剂进行了归纳和总结, 并指出有机高分子是适用于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄片成形的一类分散剂。有机高分子分散剂的种类很繁多, 根据文献 [3, 5~7] 报道有许多分散剂都适用于有机溶剂中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的分散, 而分散剂的选择对于获得稳定的、具有适宜粘度的高固含量浆料来说是关键的。分散剂分子的碳—碳主链长度、支链结构、 $\text{C}=\text{C}$  双键及羟基等结构因素都可能对其分散效果产生影响, 所以在选择分散剂时对这些方面都应加以考虑。

### 1.1 碳—碳主链长度

I. Sushumna<sup>[8]</sup>等在研究氧化铝粉体在轻矿物油中的稳定性时发现, 分散剂分子中碳—碳主链的长度对于该系统的稳定性有影响。他们的研究结果表明, 当固含量较高时, 丁酸、己酸这些主链长度较小的分散剂在阻碍粒子相互吸引和团聚方面效果不佳。而主链长度为 8 个碳和 18 个碳的分散剂的分散效果都比较好。他们认为主链长度超过临界值 (约 8 个碳原子) 的分散剂才能用于制备稳定的、具有良好流动性的高固含量浆料。

Rulon E. Johnson<sup>[9]</sup>等也认为分散剂主链长度的增加有利于浆料稳定性的提高, 但他同时指出, 当主链长度超过 12 个碳之后, 主链长度的增加对分散剂分散效果的影响就不明显了。

### 1.2 支链结构

在碳—碳主链结构相近的情况下, 具有一定支链结构的分散剂比无支链的分散剂具有更好的分散效果。Paul D. Calvert<sup>[5]</sup>等认为分散剂结构中支链的存在有利于产生紧密堆积的吸附层, 而这个吸附层的存在有利于浆料的稳定<sup>[10]</sup>, 它可以通过增加空间排斥力或减小颗粒间的范德华引力而提高浆料的稳定性。

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2004—12—27

作者简介: 周丽敏 (1978—), 女, 浙江诸暨人, 助教。

还应指出的是, 分散剂的支链结构对其分散效果也有明显的影响。I. Sushumna<sup>[8]</sup> 等研究了支链上分别具有 4、5、7、9、10 和 18 个碳的分散剂的分散效果, 发现支链长度不同时分散剂对浆料稳定性的影响也不同。具有 4—碳支链的分散剂分散效果不佳; 支链长度在 5 到 10 个碳原子范围内时, 分散效果相差不大; 当支链更长时 (18 个碳), 分散效果又有所下降。这是因为支链太长很可能使吸附在不同粒子上的不同分子的链缠在一起, 从而降低浆料的流动性。所以, 一般来说除了支链太短 (小于 5 个碳) 的分子分散效果不佳之外, 具有较短支链的分子比长支链分子 (低聚的、高聚的或 18 碳的) 产生的料浆粘度更低。而当支链是一个苯环时, 其作用效果与具有 10 个碳原子的支链相当。

另外, I. Sushumna<sup>[8]</sup> 等还认为性能优良的分散剂, 其支链的位置应当离极性头基 (吸附在粒子表面的部分) 足够远。若支链在头基附件, 分散剂的主链更容易相互缠绕, 粒子将无法保持分离。

### 1.3 C=C 双键

在以油酸和硬酯酸作为分散剂, 比较它们对于提高氧化铝粉体在非水溶剂中的稳定性的作用时发现, 分散剂中的 C=C 增强了它的分散效果, 浆料的粘度直接与分散剂的不饱和程度相关<sup>[11, 12]</sup>。Rulon E. Johnson<sup>[9]</sup> 等认为这是因为油酸分子中的 C=C 增大了它的 Hamaker 常数, 从而使其与各种溶剂更加匹配, 也就能够产生更好的分散效果。相似的, R. E. Mistler<sup>[7]</sup> 等认为单油酸甘油酯与三硬脂酸甘油酯相比分散性能更好是因为前者有 C=C 而后者没有。

### 1.4 羟基

Rodrigo Moreno<sup>[13]</sup> 等人提出, 当分散剂分子中带有羟基取代基时, 由其分散的浆料的粘度降低。文献 [14] 在研究氧化铝超细粉体在有机溶剂中的稳定性时, 也发现了相同的现象。

如图 1 所示, 分别以三油酸甘油酯 (Glycerol Trioleate, 简记为 GTO) 和蓖麻油 (Castor Oil, 简记为 CTO) 作为分散剂考察浆料的稳定性, 发现两者的分散效果存在差异: 当添加的分散剂的质量分数 (以氧化铝干粉质量为基) 小于 2.7% 时, 由 GTO 分散的浆料的粘度低于由等量 CTO 分散的浆料的粘度。而当其质量分数大于 2.7% 时, 由

GTO 分散的浆料的粘度高于由等量 CTO 分散的浆料的粘度。

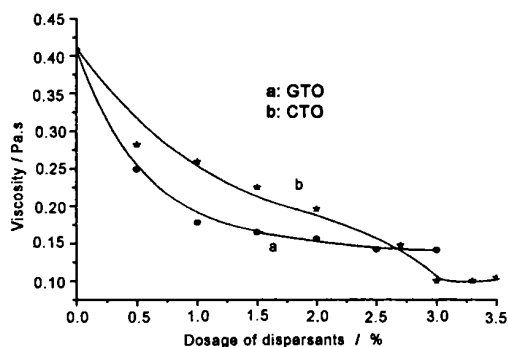


图 1 浆料粘度随分散剂添加量的变化<sup>[14]</sup>

Fig 1 Viscosity of slurries versus dosage of dispersants<sup>[14]</sup>

文献 [14] 认为, GTO 与 CTO 在分散性能方面的差异可能是由于分子结构的不同所导致的。GTO 和 CTO 分子中都带有双键和羰基, 不同的是, CTO 分子中还带有羟基<sup>[15]</sup>。由于羟基可以更强地锚固在粒子表面<sup>[13]</sup>, 即 CTO 分子与粉体粒子间的作用力更强, 这可能会导致 CTO 在粉体表面的饱和吸附量更高。由于表观覆盖率 ( $\Gamma/\Gamma_{\text{lim}}$ <sup>[16]</sup>,  $\Gamma$  为吸附量,  $\Gamma_{\text{lim}}$  为饱和吸附量) 决定了浆料的稳定性, 当  $\Gamma/\Gamma_{\text{lim}}$  较低时, 粒子间总势能为引力势能, 浆料絮凝; 随着  $\Gamma/\Gamma_{\text{lim}}$  的增大, 粒子间斥力势能相应增大, 浆料的稳定性提高。正因为  $\Gamma_{\text{lim}}$  相对较大, 所以在达到饱和和吸附之前, 在相同添加量下, CTO 在粉体表面的  $\Gamma/\Gamma_{\text{lim}}$  相对较低, 从而使得它对浆料的分散稳定效果比 GTO 弱。

## 2 分散剂添加量对浆料稳定性的影响

浆料中的分散剂吸附在颗粒表面, 它主要通过提高颗粒间的排斥势能或降低其引力势能来阻止粉体微粒的团聚。但是添加分散剂并不是越多越好, 因为它对浆料的粘度会产生两方面的影响<sup>[8]</sup>: 一方面, 它在粒子表面的吸附使粒子保持分离的状态, 并促进粒子相互滑动, 从而降低了浆料的粘度; 另一方面, 分散剂在液相中的存在增加了浆料的粘度。

文献 [14] 在研究分散剂 GTO、CTO 的添加量对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浆料稳定性的影响时也发现, 刚开始添加分散剂时, 浆料的粘度随着分散剂用量的增加而减小, 而当分散剂添加量达到一定范围时 (如图 1 中曲线 a 上  $w(\text{GTO}) = 2.5\% \sim 3\%$  一段), 浆料粘度随添加量的变化很小。这是因为此时分散剂在粉体表面的吸附与解吸基本处于平衡状态, 所以继

续增加分散剂用量对改善浆料流变性的作用不大。另外，当分散剂添加量超过一定值时（如图 1 中曲线 b 上  $w(\text{CTO}) = 3.3\% \sim 3.5\%$  一段），浆料的粘度反而会随着 CTO 添加量的增大而增大。造成这一现象的原因可能有两点：一是<sup>[17]</sup>，当分散剂的用量超过一定值时，浆料中未被吸附的分散剂分子增多，分子链间的相互缠绕使体系的粘度增大，流动性下降。另一方面，可能是由于产生了空位絮凝（Depletion flocculation）作用，即当颗粒相互靠近时，会将它们中间的溶剂挤走，若此时粉体粒子表面层内的分散剂浓度低于体相中的浓度，则使溶剂自发从粒子间移向体相，这种溶剂的渗透压力使粒子相互靠近，从而使体系的稳定性降低<sup>[18]</sup>。

综上，对于某一给定的固含量，当分散剂的添加量在一定的范围内时，浆料的粘度达到最低，分散剂的分散效果最佳；低于或高于此范围时分散效果都可能会变弱。所以在使用分散剂时应寻找其最佳的添加量范围，以便获得更好的分散效果。

3 不同分散剂的共同作用

目前文献报道的分散剂通常都是单独使用的。本文根据由 GTO 和 CTO 分散的浆料的稳定性曲线出现交叉这一事实，进一步考察了这两种分散剂共同作用下浆料的稳定性。在保持  $w(\text{分散剂}) = 1.5\%$  的前提下改变 GTO 和 CTO 的比例，并用 Casson 模型<sup>[19]</sup> 对流变曲线进行拟合，所得到的 Casson 屈服应力、粘度与 GTO 所占比例之间的关系如表 1 所示。

表 1 GTO 所占比例对浆料流变性的影响

Table 1 Influence of  $w(\text{GTO})$  to  $w(\text{GTO} + \text{CTO})$  on rheological properties of slurries

$\frac{w(\text{GTO})}{w(\text{GTO} + \text{CTO})}$	Casson Yieldstress / Pa	Casson Viscosity / Pa·s
0	10.317 15	0.020 49
1/6	9.112 92	0.016 89
1/3	8.778 82	0.014 40
1/2	6.204 26	0.013 00
2/3	6.047 97	0.011 50
5/6	6.021 61	0.011 18
1	7.957 18	0.014 22

从表中可以看出，当分散剂中 GTO 所占的比例小于 2/3 时，浆料的屈服应力  $\tau_c$  随着其比例的增大逐渐减小，即浆料的稳定性逐渐变好。GTO 所占比例在 2/3 到 5/6 的范围内， $\tau_c$  处于较低的值，即在这个范围内混合分散剂都呈现较好的分散效果。本文认为这是由于分子结构不同的两种分散

剂在一定的配比范围内产生了协同作用，使得其共同作用效果更好。此后，当 GTO 添加量继续增大时， $\tau_c$  再次增大。综上，当这两种分散剂比例适当时（GTO 所占比例在 2/3 到 5/6 范围内），它们对浆料稳定性共同作用的效果明显优于单种分散剂 GTO 或 CTO。

4 小 结

分散剂的选择对于获得稳定的、具有适宜粘度的高固含量浆料来说是关键。在选择用于有机溶剂系统中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 流延浆料的分散剂时，应从以下几方面加以考虑：主链长度超过临界值（8 个碳左右）的分散剂才能用于制备稳定的、具有良好流动性的高固含量浆料，而当主链长度超过 12 个碳之后，主链长度的增加对分散剂分散效果的影响变得不明显；在远离极性头基的位置带有一定支链结构的分散剂比无支链的分散剂具有更好的分散效果，支链长度在 5 到 10 个碳原子范围内时，分散剂的分散效果比较好，而当支链是一个苯环时，其作用效果与具有 10 个碳原子的支链相当；分散剂分子中的 C=C 双键和羟基都有利于分散剂分散效果的增强。在使用分散剂时，应寻找其最佳的添加量范围以获得更好的分散效果。另外，考虑同时使用不同分散剂，利用它们的协同作用产生更好的分散效果也是一种行之有效的方法。

参考文献:

[1] 姚晓明. 用流延法生产优质 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基板 [J]. 电子元件与材料, 1994, 13 (4): 59—62.

[2] 贺连星, 温廷珏, 吕之奕. 流延法制备陶瓷燃料电池电解质膜的研究进展 [J]. 材料科学与工程, 1997, 15 (3): 15—18.

[3] Shanefield D J. Competing Adsorptions in Tape Casting [J]. Advances in Ceramics, 1985, 19: 157.

[4] Guo Lu—cun, Zhang Yao, Uematsu J. Dispersion and Dispersants for Ceramic Powers [J]. Bulletin Ceramic Society of Japan, 1997, (4): 280—283.

[5] Paul D Calvert, Ellen S Tomney, Richard L Pober. Fish Oil and Triglycerides as Dispersants for Alumina [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1986, 65 (4): 669—672.

[6] Thierry Chartier, Eric Streicher, Philippe Boch. Phosphate Esters as Dispersants for the Tape Casting of Alumina [J]. American Ceramic Bulletin, 1987, 66 (11): 1 653—1 655.

[7] Onoda Jr George Y, Larryl Hench. Ceramic Processing Before Firing [M]. New York: Wiley—Interscience, 1978. 421—424.

[8] Sushumna L. Gupta R K, Ruckenstein E. Effective Dispersants

- for Concentrated Nonaqueous Suspensions [ J ]. Journal of Material Research, 1992, 7 (10): 2 884—2 893.
- [ 9 ] Gary L Messing, Mazdiyasi K S, McCauley J W, et al. Advances in Ceramics Volume 21 Ceramic Powder Science [ M ]. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, Inc, 1987.
- [ 10 ] Domoszkowski A, Dahlstrom R. Effects of Molecular Architecture of Fatty Acids on Dispersion Properties of Titanium Dioxide [ J ]. Chemical Society Faraday Discuss, 1978, 65: 252—263.
- [ 11 ] Koelmans H, Overbeek J Th G. Stability and Electrophoretic Deposition of Suspensions in Non—Aqueous Media [ J ]. Discuss Faraday Society, 1954, 18: 52—63.
- [ 12 ] Lewis A E. Polar—Screen Theory for the Deflocculation of Suspension [ J ]. Journal of American Ceramic Society, 1961, 44 (5): 233—239.
- [ 13 ] Rodrigo Moreno, Gonzalo Cordoba. Oil Dispersion of Alumina for Tape Casting [ J ]. American Ceramic Society Bulletin, 1995, 74 (7): 69—74.
- [ 14 ] 周丽敏, 郭露村. 分散剂对超细  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  浆料流变性的影响 [ J ]. 硅酸盐学报, 2003, 31 (11): 1 075—1 079.
- [ 15 ] 王箴. 化工辞典 [ M ]. 第四版. 北京: 化学工业出版社, 2000. 1 102.
- [ 16 ] Guo Lu—cun, Zhang Yao, Nozomu Uchida et al. Adsorption Effects on the Rheological Properties of Aqueous Alumina Suspensions with Polyelectrolyte [ J ]. Journal of American Ceramic Society, 1998, 81 (3): 549—556.
- [ 17 ] Joseph Cesarano III, Ilhan A Aksay. Processing of Highly Concentrated Aqueous  $\alpha$ —Alumina Suspension Stabilized with Polyelectrolytes [ J ]. Journal of American Ceramic Society, 1988, 71 (12): 1 062—1 067.
- [ 18 ] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 86—87.
- [ 19 ] Lennart Bergström. Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing [ M ]. New York: MarcelDekker, 1994. 193—244.

## Selection and Use of Dispersants in Alumina Suspensions for Tape Casting

ZHOU Li—min

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Influences of molecular architecture of dispersants, such as length of carbon—carbon main chain, architecture of side chain, existence of carbon—carbon double bond and hydroxy, on the stability of nonaqueous alumina suspensions for tape casting were reviewed and discussed in detail. Effect of dosage of dispersants on stability of suspensions was described, and the correlative phenomena were explained. A new method using different dispersants at one time to increase the dispersion effect was proposed based on the author's calculation results using Casson model. This paper might be helpful for selecting and more effectively using dispersants for suspensions of tape casting.

**Key words:** dispersant; architecture; dosage; stability