

Inkjet Mürekkeplerinde Kullanılacak Nano Pigmentlerin Atritör Öğütme Yoluyla Elde Edilmesi

Emel ÖZEL¹, Eda KÜÇÜKOĞLU^{2,3}

¹Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.

²Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı, Eskişehir.

³Seramik Araştırma Merkezi A.Ş., Eskişehir

e- posta:kucukoglueda@gmail.com, eozel@anadolu.edu.tr

Geliş Tarihi:24.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

"İnkjet Dekorlama"

"Mürekkep"

"İnorganik Pigment"

"Öğütme"

"Nano Pigment"

İnkjet dekorlama, farklı uygulama alanlarında özellikle son on yıldır giderek yaygınlaşan bir dekorlama yöntemidir. Seramik ürünlerin dekorlanmasında diğer dekorlama yöntemlerine göre, farklı desenlerin uygulanmasına geçiş sürecinde daha kısa kurulum süresine sahip olması, daha az çeşitte pigmente ihtiyaç duyulması, üç boyutlu dekorasyon uygulayabilme ve daha az mürekkep atığının oluşması gibi avantajları dolayısıyla tercih edilmektedir. İnkjet dekorlamada kullanılan mürekkepler, çoğunlukla inorganik pigmentlerden veya kompleks metal oksitlerden oluşan süspansiyonlardır. Organik pigmentlere göre renk kararlılığı daha fazla olmasından dolayı inorganik pigmentler tercih edilmektedir. Mürekkeplerde kullanılan inorganik pigmentler dekorlama sırasında kullanılan kartuşların içinde yer alan piezoseramik uçların aşınmasına ve tıkanmasına yol açmayacak şekilde nano-boyutta hazırlanmaktadır. Bu çalışma, öğütme yöntemiyle nano boyutlu kahverengi pigmentlerin üretimini ele almaktadır ve ticari olarak mevcut mikron boyutlu pigmentlerin nano boyuta öğütülmesi için uygun öğütme parametrelerin belirlenmesini kapsamaktadır.

Production of nano pigments for ink jet through attrition milling

Key words

"İnkjet Decoration"

"Ink"

"Inorganic Pigment"

"Grinding"

"Nano Pigment"

Abstract

İnkjet decoration, especially in the past decade, is increasingly spreading a decoration method in different application fields. In ceramic industry this decoration method has more advantages due to being applied to the different patterns, being a shorter setup time in the process of switching, the three-dimensional decoration possibility, and the less need of pigment and of less ink waste. İnkjet inks are suspensions which consist of mostly inorganic pigments or complex metal oxides. Inorganic pigments are preferred due to the fact that has more color stability than the organic ones. Inorganic pigments, used in inks, are prepared with nanosize to reduce the tendency of wear and clogging in piezo-ceramic nozzles. This study discusses the production of nano-size brown pigments by grinding method and also optimum grinding parameters to be determined.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Son yıllarda, seramik dekorasyonunda, desen değişiminin çok hızlı olması, desen arşivlemenin pratik olması ve az miktarda ve çeşitte istenen renkte ve çözünürlükte görüntü elde edilebilmesi gibi nedenlerden dolayı geleneksel yöntemlere alternatif olarak inkjet dekorlama teknolojisi geliştirilmiştir.

İnkjet dekorlama, mürekkebin milyonlarca mikro damlacıklar halinde elektronik olarak kontrol edilmesini temel alan dekorasyon yöntemidir. Bu teknikte belirli özelliklere sahip olan özel mürekkepler kullanılmaktadır. İnkjet dekorlamada

kullanılan mürekkepler, solvent veya su bazlıdır (Ohkawa and Matsumoto, 2003; Calger and Selman 1997). Pigment tozlarını taşıyan solventler genel olarak viskoziteleri, kaynama noktası ve polarlık derecesi uygun olması dolayısıyla parafin ve glikol türevi malzemelerden oluşmaktadır (Shiotani, 2008). Mürekkep seçiminde solvent yada dağıtıcı ortamın baskı sırasında kurumaması ve uçları tıkanmaması, diğer yandan uygulama sonrasında hızla buharlaşması gibi hususlara dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca depolama sırasında mürekkep içerisinde bulunan katı pigment partikülleri çökmemeli ve kararlı süspansiyon

oluşturmalıdır. Mürekkep kompozisyonundaki pigment miktarının, istenilen renk doygunluğuna ve dekorasyon performansına ulaşılabilmesi için hacimce % 0,5-15 aralığında olması önerilmektedir (Ragnetti, 2006).

Bazı inkjet mürekkepleri tek fazlı olan tuz çözeltileridir ve Co, Cr ve Fe gibi iyonlarını içeren metal komplekslerinden oluşmaktadır. Ancak, çok dar aralıkta renk vermeleri ve pişirim sonrası renklerin solgun olması sebebiyle çok tercih edilmemektedirler (Calger and Selman 1997). Bu nedenle, günümüzde daha çok inorganik pigment partikülleri ve solvent sisteminden oluşan mürekkeplere yönelme olmuştur. Dekorlama sürecinde, mürekkep dar bir nozuldan (<0.5 µm) geçerek mikro damlacıklar halinde seramik yüzeye uygulanır. Uygulama esnasında katı pigment tanelerinden dolayı oluşabilecek tıkanma ve aşınmaların önüne geçilebilmesi için nano boyutta pigment tozlarının kullanılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Nano boyutlu pigmentlerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de öğütme metodudur. Öğütme yoluyla istenilen özelliklerin elde edilebilmesi için birçok öğütme parametresinin dikkate alınması gerekmektedir. Bu parametreler;

1. Değirmen parametreleri
 - Öğütme süresi
 - Verim
 - Dönme hızı
 - Bilye boyutu
 - Bilye malzemesi (yoğunluk, elastisite, sertlik)
2. Formülasyon
 - Katı konsantrasyonu
 - Sıvı fazın seçimi
 - İlave maddeler ve miktarları
3. Değirmen geometrisi
 - Değirmen tipi
 - Değirmen boyut ve yönü

Şeklinde verilebilir (X).

Bu çalışmada, inkjet mürekkeplerinde kullanılmak üzere CMYK (C-cyan, M-magenta, Y-yellow, K-black) biri olan Zn-Fe-Cr kahverengi spinel pigmentlerinin nanoboyuta öğütülmesi ele alınmıştır ve öğütme

sürecinde katı konsantrasyonu, bilye boyutu ve öğütme süresinin etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, ticari olarak mevcut ve inkjet dekorlamada kullanılan kahverengi mürekkep (A) temin edilmiştir. Bu mürekkebin distilasyon metoduyla solventi uzaklaştırılarak pigment tozları ayrıştırılmıştır. Mürekkepten ayrılan pigment tozlarının tane boyut dağılımı ve morfolojik özellikleri referans olarak kabul edilmiştir.

Öğütme çalışmalarında ise başlangıç tozu olarak yine ticari olarak mevcut mikron boyutlu kahverengi pigment (B) temin edilmiştir. A ve B kodlu pigment tozlarının faz yapısı X-ışınları difraktometresi (XRD; Rigaku, Rint 2200) ile incelenmiştir. Pigmentlerin kimyasal analizi X-ışınları floresans spektrometresi (XRF; Rigaku RZS Primus) ile yapılmıştır. Pigmentlerin tane boyutları, lazer difraksiyonu (Malvern Mastersizer 2000, İngiltere), tanelerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM; EVO-50 VP) ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET; Quantachrome Autosorb 1) ile belirlenmiştir. BET ile yüzey alanı ölçülen tanelerin tane boyutu Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır (Reed,1996).

$$S_M = \frac{\psi_A/\psi_V}{\bar{\alpha}_{V/A} D_a}$$

Burada S_M tanelerin spesifik yüzey alanı, ψ_A/ψ_V şekil faktörüdür ve genel olarak 6 olduğu kabul edilir, $\bar{\alpha}_{V/A}$ ortalama tane boyutu ve D_a yoğunluktur. Kahverengi pigmentinin yoğunluğu 4.1 g/cm^3 olarak alınmıştır.

Öğütme ortamı olarak, ticari mürekkeplerde kullanılan solventlere benzer özelliklere sahip olmasından dolayı dipropilen glikol monometil eter (DPM) kullanılmıştır. Pigment partiküllerinin dağıtılması için ağırlıkça ...% oranında oleik asit ilave edilmiştir. Öğütme işleminde Netzsch labstar marka nano değirmen ve yitrium katkılı stabilize edilmiş zirkonya bilyeler kullanılmıştır. Öğütme sürecinin tüm aşamalarında dönme hızı 2000 rpm olarak sabit tutulmuştur. Öğütme sürecine pigment katı konsantrasyonu, bilye boyutu ve öğütme süresinin etkisi incelenmiştir.

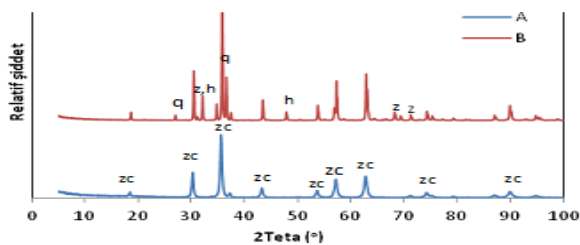
Katı konsantrasyonunun etkisini belirlemek üzere, bilye boyutu (0,8-1 mm) ve öğütme süresi (2 saat) sabit tutularak kütlece % 35, %40 ve %45 katı konsantrasyonlarıyla öğütme yapılmıştır. Bilye boyutunun etkisini belirlemek üzere, %40 katı konsantrasyonu ve 2 saat süre sabit tutularak farklı bilye boyutlarında (0,4-0,6 mm, 0,6-0,8 mm, ve 0,8-1 mm) öğütme yapılmıştır. Son olarak 0,4-0,6 mm boyutlarındaki bilyeler ve %40 katı konsantrasyonu kullanılarak öğütme süresinin etkisi araştırılmıştır.

3. Bulgular

XRF analizi sonucunda referans olarak seçilen mürekkep pigmentinin (A) ve öğütülen (B) kodlu kahverengi pigmentinin yüksek oranda ZnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ bileşenlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Ancak pigmentlerdeki ZnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ oranlarında farklılıklar bulunmaktadır. B kodlu pigmentin ZnO içeriği daha yüksek olup ağırlıkça % 45 oranındadır. Ayrıca B kodlu pigmentinin SiO₂ içeriği de yüksektir.

Tablo 1. Kahverengi pigmentler için XRF analizi sonuçları

BİLEŞEN	A	B
ZnO	30,77	44,85
Fe ₂ O ₃	32,63	28,11
Cr ₂ O ₃	26,22	20,21
SiO ₂	0,82	1,77
ZrO ₂	0,39	---
BaO	0,33	0,35
Al ₂ O ₃	0,22	1,68
P ₂ O ₅	0,02	---
SO ₃	0,04	---
CaO	0,03	0,04
TiO ₂	---	0,19
NiO	0,06	---
K ₂ O	---	0,02



Şekil 1. Kahverengi pigmentlerin XRD sonuçları (zc:çinkokromit (ZnCr₂O₄), q: kuvars (SiO₂), f: hematit (Fe₂O₃), z: zinkit (ZnO))

A ve B kodlu kahverengi pigmentlerin XRD ile yapılan faz analizleri sonuçları Şekil 1’de

sunulmuştur. Her iki pigmentinin benzer kristalin fazları içerdiği, öğütme amacıyla temin edilen B pigmentinin ise az miktarda kuvars ve zinkit (ZnO) içerdiği görülmüştür. Bu durumdan XRF sonucunda görüldüğü üzere yüksek orandaki ZnO’nun büyük bir kısmının spinel yapıya (çinkokromit) dönüştüğü ve bir miktarının ise reaksiyona girmeden zinkit olarak kaldığı sonucuna varılmıştır.

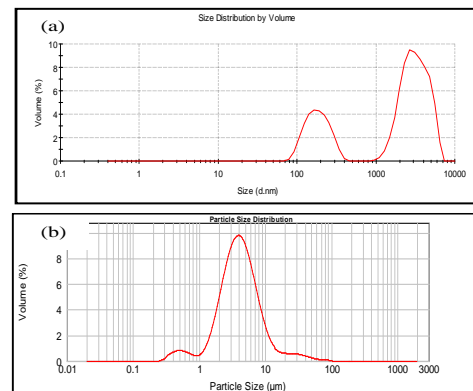
Tane boyutunun belirlenmesi amacıyla A ve B kodlu pigmentlerinin lazer difraksiyonu ve BET ile ölçümü yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 2’de sunulmuştur.

Tablo 2. Kahverengi pigmentler için tane boyut değerleri (µm)

	Lazer difraksiyonu			BET	
	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Tane boyutu (µm)
A	0,149	0,272	3,679	10,40	0,246
B	1,718	3,986	9,841	1,66	1,538

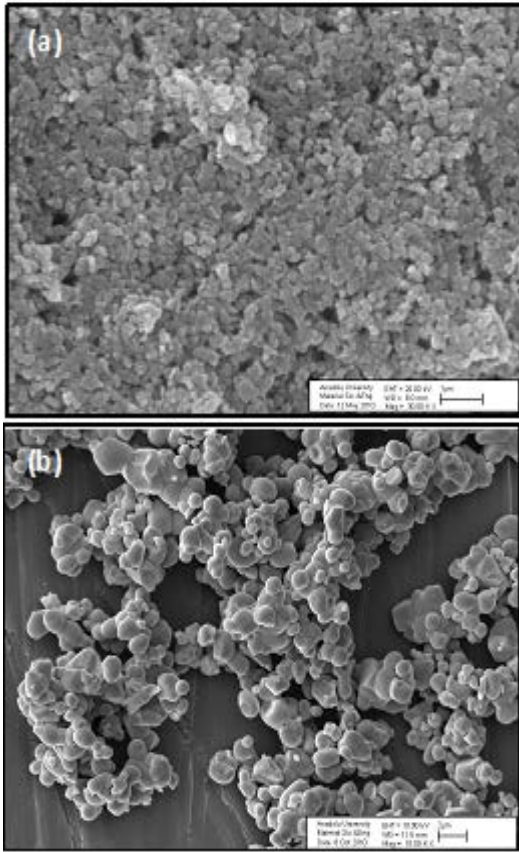
Pigmentlerin tane boyut dağılımları Şekil 2’de verilmiştir. A firması için ikili dağılım olduğu görülmektedir (Şekil 2a). B kodlu pigmentte ise tekli tane boyutu dağılımı görülmektedir (Şekil 2b).

Şekil 3a’ da verilen SEM görüntülerinden A kahverengi pigmentinin genellikle eş eksenli tanelerden oluştuğu ortalama tane boyutunun 250 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3b’de öğütülecek olan B kodlu kahverengi pigment tanelerinin küresel görüntülü olup ortalama tane boyutu 1 µm olarak belirlenmiştir. Ayrıca tanelerin homojen ve dar tane boyut dağılımında olması da dikkat çekicidir.

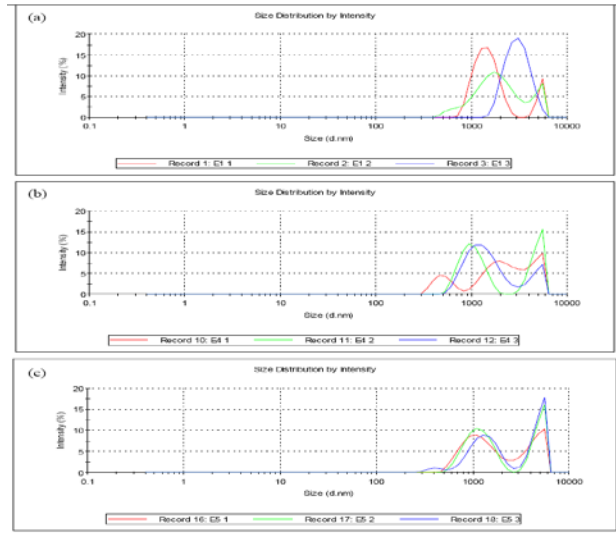


Şekil 2.a)A ve b)B kodlu kahverengi pigmentlerinin tane boyut dağılımı grafikleri

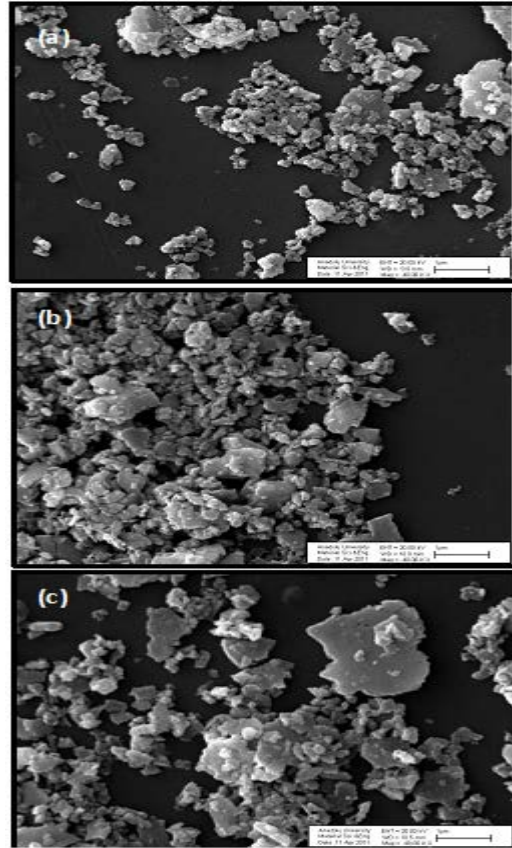
Katı konsantrasyonunun etkisini belirlemek üzere ağırlıkça %35, %40, %45 katı oranı içerecek şekilde değirmen içeriği hazırlanmıştır. Bu denemelerde 1-0,8 mm'lik Y-stabilize zirkonya bilyeler kullanılmıştır. Ortalama tane boyut değerleri 2 saatin sonunda %35, %40 ve %45 katı oranı için sırasıyla 1678 nm, 937 nm, 2537 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4). %45 katı oranı ile efektif bir öğütme gerçekleşmemiş ve ortalama tane boyut değeri istenilen değerlerin çok üstünde kalmıştır. Şekil 5'de farklı katı konsantrasyonlarıyla öğütülen pigment tozlarının SEM sonuçları görülmektedir. % 45 katı konsantrasyonunda çok ince öğütülmüş nano boyutlu tanelerin yanı sıra büyük plaka şekilli tanelerde gözlenmiştir (Şekil 5c). Bu nedenle, katı oranı düştükçe bilyelerin kendi kendini öğüteceği gerçeği göz önünde tutularak %40 katı oranıyla çalışmanın uygun olacağına karar verilmiştir.



Şekil 3. a) A kodlu mürekkepten ayrıştırılan pigmentin ve b) B kodlu kahverengi pigmentinin öğütme öncesi SEM görüntüleri



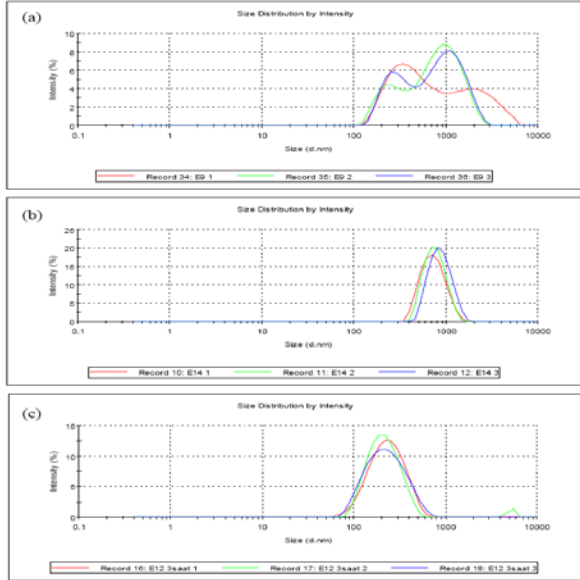
Şekil 4. a)%35, b)%40 ve c)%45 katı oranı ile DPM içerisinde yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri



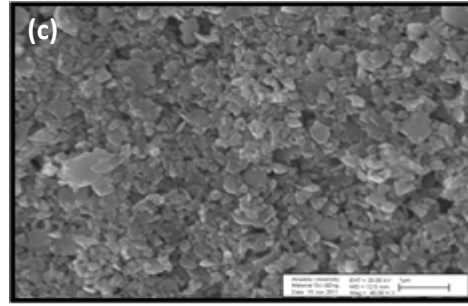
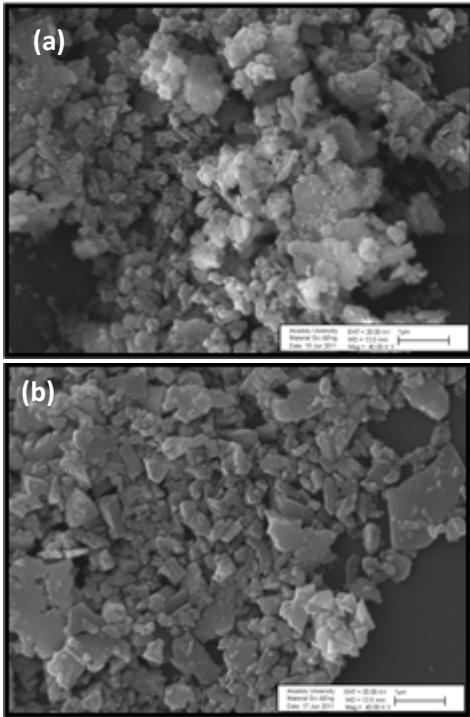
Şekil 5. a)%35, b)%40, c)%45 katı oranları ile yapılan öğütme sonrası elde edilen görüntüleri

% 40 katı konsantrasyonunda, farklı bilya boyutlarıyla yapılan öğütme denemelerinde ise 2 saat'in sonunda 1-0,8 mm, 0,6-0,4 mm, 0,8-0,6 mm boyutundaki bilyeler için sırasıyla ortalama 524 nm, 1279 nm, 776 nm ortalama tane boyut değeri elde edilmiştir (Şekil 6). En kaba bilye boyutunda ikili

tane boyutu dağılımına sahip homojen olmayan bir sonuç elde edilmiştir (Şekil 6a). Bu durum SEM incelemelerinde de (Şekil 7a) tespit edilmiştir. Bilye boyutu küçüldükçe daha dar tane boyut dağılımı (Şekil 6c) ve homojen bir öğütme gerçekleşmiştir (Şekil 7c).

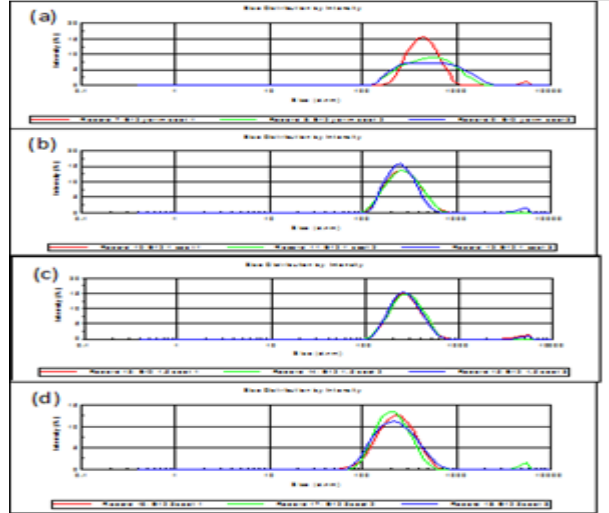


Şekil 6.a)1-0.8 mm , b) 0.8-0.6 mm , c) 0,6-0.4 mm bilye ile yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri



Şekil 7. a)0,8-1 mm, b)0,6-0,8 mm, c)0,4-0,6 mm ile öğütülen tozların SEM görüntüleri

Öğütme performansının en iyi olduğu katı konsantrasyonu (% 40) ve bilye boyutu kullanılarak (0.6-0.4 mm) daha kısa sürede daha az enerji harcayarak etkin öğütmenin yapılabileceğini araştırmak üzere 0.5, 1 ve 1.5 saat süre ile öğütme yapılmıştır. 2 saat öğütme sonrasında ortalama 200 nm'lik tane boyutu ve dar tane boyut dağılımı elde edilmektedir (Şekil 6c).

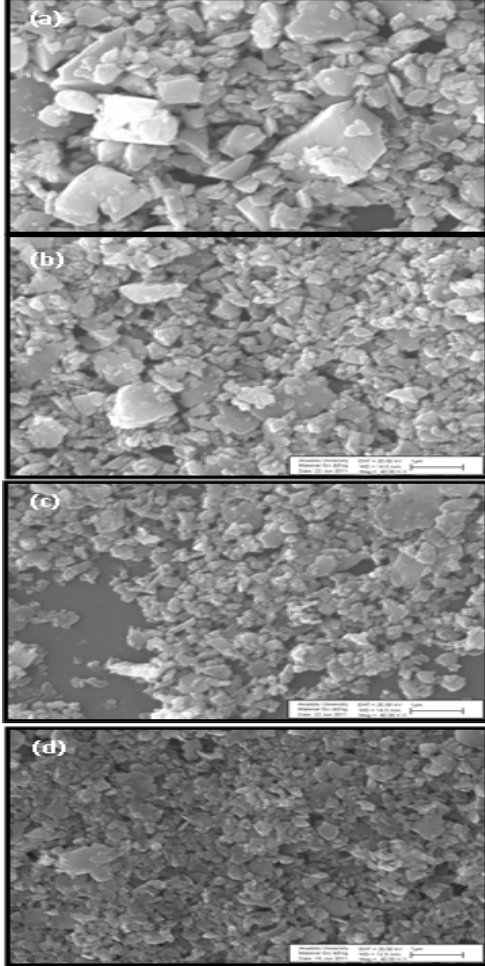


Şekil 8. 0.6-0.4 mm bilye ile a)0.5 saat, b)1 saat, c)1.5 saat ve d) 2saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri

Öğütme süresi 1 ve 1.5 saate düşürüldüğünde, tane boyut dağılımı önemli derecede etkilenmemiştir (Şekil 8c ve d). Ancak 1 saatten daha kısa sürelerde öğütüldüğünde ise öğütülmeyen kaba tanelerin varlığı gözlenmiştir (Şekil 9a).

Öğütme denemelerinden elde edilen pigment tozlarının BET ile yüzey alanları ölçülmüş ve A kodlu ticari mürekkep pigmentinin özellikleriyle karşılaştırılmıştır (Tablo3). BET tekniği ile primer partiküllerin yüzey alanının ölçüldüğü kabulü yapıldığında, hesaplanan taneboyut değerlerinin lazer difraksiyonu sonucunda elde edilen ortalama tane boyutundan daha küçük çıkması beklenen bir

sonuçtur. 1.5 saat öğütme sonrasında elde edilen pigment tozlarının, tane boyut dağılımı, ortalama tane boyutu ve yüzey alanı sonuçları göz önünde bulundurulduğunda 1.5 saatlik öğütmenin yeterli olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 9. 0.6-0.4 mm bilye ile a)0.5 saat, b)1 saat, c)1.5 saat ve d) 2saat yapılan öğütme elde edilen SEM görüntüleri

Tablo 3. Öğütülen pigmentlerin BET sonuçları

	Yüzey alanı (m ² /g)	Tane boyutu (nm)
A kodlu ticari mürekkep pigmenti	10,40	246
B kodlu pigmentin öğütülmesinde Katı oranının etkisi		
35	14.00	91
40	37.53	34
45	28.80	44
B kodlu pigmentin öğütülmesinde bilye boyutunun etkisi		
1-0.8	37.53	34
0.8-0.6	15.41	83
0.6-0.4	20.89	61
B kodlu pigmentin öğütülmesinde sürenin etkisi		
0.5 saat	6.28	230
1.0 saat	10.88	117
1.5 saat	9.74	165
2.0 saat	18.61	69

4. Sonuç

Bu çalışmada inkjet baskı mürekkeplerinde kullanılmak üzere mikron boyutlu pigmentlerin nanoboyuta öğütülmesi amaçlanmıştır. A kodlu mürekkep pigmentinin 300 nm'den daha küçük ortalama tane boyutuna ve 10.40 m²/g yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Nano öğütücüde yapılan öğütme çalışmalarıyla 200 nm'nin altında ortalama tane boyutuna ulaşılmıştır. Öğütme verimine, bilye boyutunun ve katı konsantrasyonunun çok etkin olduğunu tespit edilmiştir. Özellikle 06.-04 mm bilye boyutu ve %40 katı konsantrasyonu ile 1.5 saat sonunda 9.74 m²/g yüzey alanına sahip, ticari mürekkeplerdeki pigment yapısına benzer nano boyutlu pigment toz üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmada bizlere destek olan tüm SAM A.Ş. personeline ve Prof. Dr. Ender Suvacı' ya teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- Calger, N. A., Selman, H. D. 1997 United States Patent, Patent no: 6,114,406
- Kwade, A., Schwedes J., 2007, Particle Breakage, 12, Salman A., Ghadiri M., Hounslow M., Hand Book of Powder Technology, 262-263
- Ohkawa, T., Matsumoto, O. 2003, United States Patent Application Publication, , Patent no: 0177948A1
- Ragnetti, M., 2006, Ceramic World Review, **68**, , 136-139
- Shiotani , 2008 European Patent Application, Patent no:EP 2 157 143 A1

İnternet Kaynakları

- [1]<http://www.myprintresource.com/article/10453375/innovations-in-inkjet-technology> (01.01.2012)