

SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA POLIAKRILATNIH DISPERZIJ KOT VEZIVO ZA KERAMI^NE MATERIALE

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLIC DISPERSIONS FOR USE AS BINDERS IN CERAMIC MATERIALS

UR[A KLUN, T. MALAVA[I^

Kemijski in{stitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

V zadnjem -asu se iz ekolo{kih in ekonomskih razlogov vedno bolj uporabljajo vodne disperzije polimerov kot veziva v najrazli-nej{ih vejah industrije. Pri izdelavi kerami-nih izdelkov pove'e polimer kerami-ni prah (v na{em primeru najve- ZnO), da lahko oblikujemo tanke plasti keramike. Tak{ne plasti so uporabne za izdelavo razli-nih polprevodni{kih elementov. Vloga veziva je za-asna, ker po nastanku tanke plasti vezivo pri visoki temperaturi razgradimo in tako ne vpliva na kon-ne fizikalne in kemijske lastnosti kerami-nih plasti. Adhezivnost med organskim polimerom in anorgansko povr{ino je posledica Van der Waalsovih in elektrostatskih interakcij. Predvidevamo, da bi interakcije med ZnO in sintetiziranim vezivom pove-ali z vgradnjo karboksilnih skupin. Zato smo sintetizirali ve- disperzij z razli-nim razmerjem akrilnih monomerov in razli-nim dele'em akrilne kisline. Termi-ne lastnosti polimerov smo opredelili z diferen-no dinami-no kalorimetrijo, povpre-ne molske mase pa z izklju-itveno kromatografijo.

Klju-ne besede: akrilatna veziva, kerami-ni prah, interakcije

Due to the environmental and economic reasons in recent years water-based polymers as binders in different branches of industry have been used. At the preparation of ceramics the polymers bind ceramic powders (the major component is ZnO) and forms a thin ceramic film. These films are used for fabrication of different semi-conductor elements. The role of the adhesive is temporary. Namely, after the formation of the film it is burned out at high temperature and therefore does not influence the final physical and chemical properties of the ceramic film. Adhesion between organic polymers and inorganic surfaces is caused by Van der Waals and electrostatic interactions. We anticipate that the interaction between ZnO and the synthesised binder would increase by including carboxyl groups into the system. In our work water-based polymers with different acrylic monomer ratios and different amounts of acrylic acid were synthesised by emulsion polymerization. Thermal properties of polymers were measured by differential scanning calorimetry and average molar masses by size exclusion chromatography.

Key words: acrylic binders, ceramic powder, interactions

1 UVOD

Pri izdelavi kerami-nih polprevodni{kih elementov moramo kerami-ni prah oblikovati v tanke plasti. To je mogo-e, -e kerami-nemu prahu dodamo topilo, dispergent, plastifikator in vezivo¹. V na{em primeru vsebuje kerami-ni prah najve-ji dele' cinkovega oksida (ve- kot 90 mol%).

Slabost organskih topil je emisija organskih komponent v atmosfero, zato se je za-el razvoj vodnih sistemov.

Primeren na-in sinteze veziva na vodni osnovi je emulzijska polimerizacija. Le-ta je tip radikalske polimerizacije, kjer je disperzijski medij voda.

Osnovni postopek za proizvodnjo kerami-nih izdelkov vsebuje:

- pripravo stabilne disperzije kerami-nega prahu
- nalivanje suspenzije na neskon-ni trak v obliki tanke plasti
- su{enje tanke plasti
- rezanje tanke plasti
- sintranje izrezanih vzorcev.

Dispergiranje kerami-nega prahu poteka v treh stopnjah: omakanje, mehansko razbitje agregatov in stabilizacija². Pri omakanju se kerami-ni delci obdajo z vodno emulzijo dispergenta in veziva. Sama voda je slabo disperzijsko sredstvo, ker ve-ja povr{inska nape-

tost ote'uje omakanje; dose'emo tudi manj{o adhezivnost. Bolj hidrofilni delci (ZnO) se la'e omo-ijo in la'e dispergirajo kot hidrofobni. Omo-ene kerami-ne delce, ki so v obliki agregatov in aglomeratov, razbijemo v manj{e delce mehansko z mokrim mletjem. Sistem je stabilen, kadar so odbojne sile med delci mo-nej{e od privla-nih.

Kerami-ni delci so navadno klasificirani kot koloidni delci, -e je njihova velikost submikrometerska. Delci uporabljenega kerami-nega prahu so submikrometrski (0,1-0,5 μm). Poleg velikosti je tudi porazdelitev delcev zelo pomembna za pripravo stabilne disperzije kerami-nega prahu.

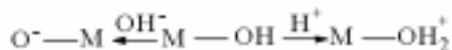
Dispergent, ki stabilizira disperzijo, vsebuje skupine, ki se ve'ejo na povr{ino trdnih delcev z Van der Waalsovimi silami in/ali vodikovo vezjo. Ostanek verige se raztopi v topilo. Izberemo ga glede na sistem.

Vezivo daje kerami-nemu prahu potrebno trdnost, vendar lahko povzro-i, da postane med su{enjem plast trda in toga. Zato je potreben dodatek plastifikatorja, ki zni'a temperaturo steklastega prehoda sistema. Plastifikator je lahko kraj{a polimerna organska molekula, topna v istem topilu kot vezivo.

Dispergent in topilo vplivata na viskoznost suspenzije, vezivo in plastifikator pa na trdnost plasti po odhlapitvi topila.

Interakcije

Mehanizme interakcije vode s površino oksida razlagajo kot klasično kislinsko-bazno reakcijo. V prisotnosti vode je površina kovinskih oksidov v glavnem prekrita z amfoternimi površinskimi hidroksilnimi skupinami³. Površinske hidroksilne skupine se lahko spremenijo v donorske (O⁻) ali akceptorske (OH₂⁺)^{3,4}. Adsorpcija s površino je odvisna od kislinsko-bazičnih lastnosti površinskih hidroksilnih skupin. Naboj na površini lahko opišemo z naslednjim tako imenovanim modelom izmenjave ligandov⁴.



Slika 1: Model izmenjave ligandov

Figure 1: Ligand exchange model

Veživo

Veživo smo sintetizirali z emulzijsko polimerizacijo. Značilen sistem emulzijske polimerizacije vsebuje disperzijski medij, običajno vodo, v vodi netopen monomer, emulgator in v vodi topen iniciator⁵. Končni produkt emulzijske polimerizacije je stabilna disperzija polimerne snovi v vodnem mediju, ki je direktno uporabna. Disperzije imajo zaradi velike vsebnosti vode nizko viskoznost, ki je praktično neodvisna od molske mase polimera.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

2.1 Materiali

Monomeri: etilakrilat (EA), metilmetakrilat (MMA), akrilna kislina (AK)

Iniciatorja: amonijev persulfat (NH₄)₂S₂O₈, terc.-butilhidroperoksid (CH₃)₃COOH

Emulgatorja:

anionski-Triton X-202, 28% suhe snovi, Rohm and Haas

neionski-Etolat 914, Teol

Deionizirana voda

2.2 Sinteza

Sintetizirali smo akrilatna veživa, v katerih smo spreminjali vsebnost akrilne kisline (AK) od 2 do 8 mas.%. Ker sta akrilna kislina in njen polimer topna v vodi, večji dodatki zaradi povečanja viskoznosti sistema niso možni. S stalno uporabnostjo je bila optimalna dodana količina AK 6 mas.%. Poleg persulfatnega iniciatorja, ki se navadno uporablja, smo dodali še v monomeru topen organski peroksid (tert-butilhidroperoksid), s katerim smo zmanjšali količino nezreagiranega monomera v končnem polimeru (povečali smo konverzijo pri polimerizaciji)⁶.

V tabeli 1 so podane sestave in izmerjene karakteristike izbranih kopolimerov, in sicer: prva dva

kopolimera z višjo temperaturo steklastega prehoda (T_g) sta v sistemu delovala kot veživo (KP1, KP2), druga dva z nižjim T_g (KP3, KP4) pa tudi kot plastifikatorja.

Tabela 1: Sestave in izmerjene karakteristike kopolimerov

Table 1: Compositions and measured characteristics of copolymers

Vzorec	EA (mas.%)	MMA (mas.%)	AK (mas.%)	T _g (°C)	M _w (g/mol)
KP1	61	37	2	17,7	404.000
KP2	60	36	4	21,4	442.000
KP3	90	4	6	-5,7	414.000
KP4	94	/	6	-10	484.000

2.3 Analitske metode

Pri vseh sintetiziranih produktih smo izmerili T_g z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom (Perkin Elmer DSC-7). Povprečne molske mase smo ugotovili z izključitveno kromatografijo (SEC) glede na standard PMMA. Interakcije med polimerom in keramičnim prahom smo skušali opredeliti s spektroskopijo FTIR (spektrometer Perkin - Elmer FTIR 1725X). Interakcije smo izražali (e teoretično z uporabo kvantno kemijskih izražunov energij na modelnih polimerih).

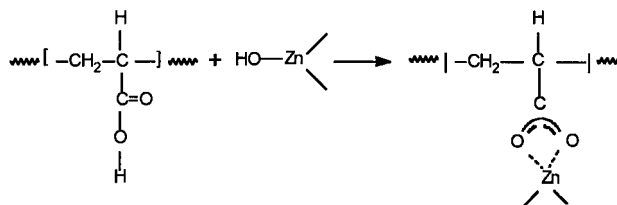
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Osnovne trakove IR-spektrov sintetiziranih vzorcev smo primerjali z navedbami v literaturi in spektri monomerov.

Pri študiju interakcij smo se opirali na zgoraj omenjeni model izmenjave ligandov. Vežava organskih skupin na ZnO delce je posledica interakcij med kislinsko skupino na verigi polimera in hidroksilnimi skupinami na površini keramičnega prahu.

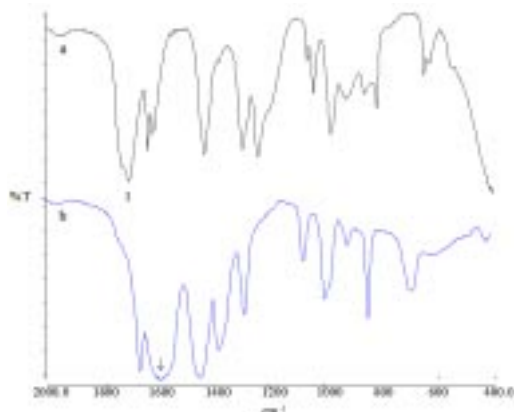
Reakcije smo potrdili na modelnem sistemu: posneli smo IR - spekter AK in mešanice AK z ZnO ter ju primerjali. AK ima v IR - spektru absorpcijski trak karbonylnih skupin okoli 1720 cm⁻¹ (vrh št. 1 na sliki 3). V mešanici z ZnO se karbonylni trak (pri 1720 cm⁻¹) premakne v karboksilatni trak okoli 1580 cm⁻¹ kar potrjuje, da se je kislinski proton zamenjal z kationom Zn in da je nastal površinsko vezan karboksilat (na sliki 3).

Posneli smo še IR - spektre mešanic kopolimerov, od katerih je prvi vseboval samo EA in MMA z ZnO, drugi pa poleg EA in MMA tudi AK. Spektra se razlikujeta v



Slika 2: Shematska predstavitev verjetne reakcije med AK in ZnO

Figure 2: Schematic presentation of the possible reaction between AK and ZnO

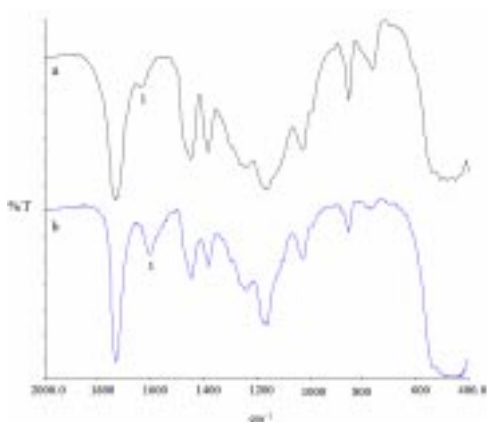


Slika 3: FTIR - spekter: a) AK b) AK in ZnO
Figure 3: FTIR spectrum: a) AK b) AK and ZnO

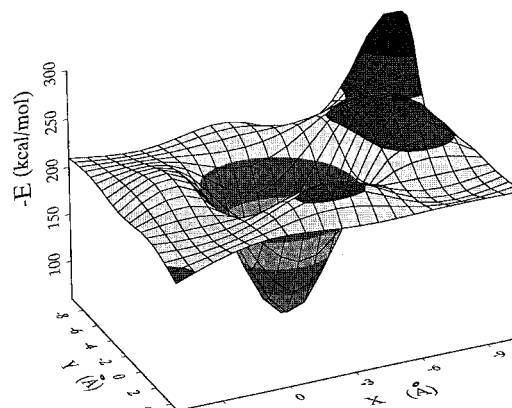
območju okoli 1560-1600 cm^{-1} , saj v sistemu, kjer ni AK, ni absorpcijskega traku karboksilata, ki je viden v spektru kopolimera z AK (vrh št. 1 na sliki 4b)⁷. Vrh št. 1 na spektru 4a pripisujemo dvojni vezi C=C nezreagirane monomera. Spektra zaradi boljše preglednosti podajamo v območju od 400 - 2000 cm^{-1} .

Tudi kvantno kemijski izračuni so potrdili naše domneve, da večje število karboksilnih skupin (oz. večji % dodane AK) poveča interakcije. Izbrali smo si modelni polimer, sestavljen samo iz treh monomernih enot. Primerjali smo dva modela, od katerih je prvi vseboval eno samo molekulo AK in dve molekuli EA (oznani kot model "aa"), drugi pa tri molekule AK (oznani smo ga kot model "cc"). Okoli obeh modelnih trimerov smo si izbrali dve ravnini z desetimi različnimi položaji ZnO na vsaki ravnini. Položaje ZnO smo minimizirali in izračunali energije interakcij.

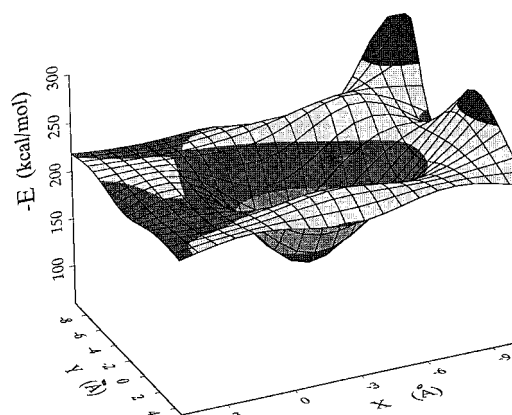
Pri računju smo uporabili semiempirično metodo AM1 v standardni obliki⁸. Os z predstavlja potencialne energije molekule ZnO, x in y osi pa koordinate ZnO v prostoru. Pri modelu "aa" imamo eno karboksilno in dve metilni skupini, ki zmanjšujeta interakcije med ZnO in



Slika 4: FTIR - spekter: a) kopolimer brez AK b) kopolimer z AK
Figure 4: FTIR spectrum: a) copolymer without AK b) copolymer with AK



Slika 5a: Površina potencialnih energij za model "aa"
Figure 5a: Potential energy surfaces for model "aa"



Slika 5b: Površina potencialnih energij za model "cc"
Figure 5b: Potential energy surfaces for model "cc"

trimerom "aa". Potencialna jama je v tem primeru globlja in ožja (slika 5a). Potencialna jama pri modelu "cc" je širša in plitvejša, kar nakazuje večje interakcije med trimerom in ZnO (slika 5b).

4 SKLEP

Sintetizirani kopolimeri so se izkazali kot primerno vezivo za keramični prah. Tako analitske metode (FTIR), kot tudi kvantno kemijski izračuni na modelnih polimerih so potrdili naše domneve, da večja količina akrilne kisline poveča interakcije med polimernim vezivom in keramičnim prahom. Še pa smo pri delu AK v kopolimeru omejeni, ker AK zaradi svoje topnosti v vodi poveča viskoznost sistema in vezivo postane neuporabno.

ZAHVALA

To delo je del projekta Raziskave tehnično pomembnih suspenzij in disperzij, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije in več ostalih sofinancerjev.

5 LITERATURA

- ¹ C. Fiori, G. De Portu, *Br. Ceram. Proc.*, 38 (1986) 213-225
- ² T. Kobayashi, *Prog. Org. Coat.*, 28 (1996) 79-87
- ³ R. Kummert, W. Stumm, *J. Colloid. Interface Sci.*, 75 (1980) 373-385
- ⁴ M. Hashiba, H. Okamoto, Y. Nurishi, K. Hiramatsu, (1988) 2893-2896
- ⁵ G. Odian: *Principles of Polymerization*, Sec. Ed., Wiley Interscience Pub., New York, 1981
- ⁶ L. L. Anderson, W. M. Brouwer, *J. Coat. Techn.*, 68 (1996) 75-79
- ⁷ R. J. Higgins, W. E. Rhine, M. J. Cima, H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 2243-2253
- ⁸ Programski paket Spartan, Wavefunction Inc., Irvine, CA