

# AKRILATNA VEZIVA KERAMIČNIH MATERIALOV

## ACRYLIC BINDERS FOR USE IN CERAMIC MATERIALS

Urša Klun, Majda Žigon

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

*Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publication: 1998-12-20*

Pri izdelavi keramičnih polprevodniških elementov oblikujemo keramični prah (glavna komponenta je ZnO) v tanke plasti. Za ta namen pripravimo stabilne suspenzije keramičnega prahu z dodatkom topila (voda), dispergenta, veziva in mehčala. Akrilatna veziva in mehčala na vodni osnovi dajejo primerne keramične plasti z gladkimi površinami, ki so elastične, imajo primerno natezno trdnost in adhezijo ter so homogene. Akrilatna veziva ali mehčala smo sintetizirali z emulzijsko polimerizacijo z različnim razmerjem estrskih monomerov metilmetakrilata (MMA) in etilakrilata (EA), spreminjali pa smo delež akrilne kisline (AK). S spreminjanjem razmerja in količine monomernih enot smo vplivali na končne lastnosti kopolimerov. Karboksilne skupine AK reagirajo v vodnem mediju z ZnO oz. amfoternimi hidroksilnimi OH - skupinami, ki nastanejo na površini kovinskega oksida. Vezavo kovinskih ionov ( $Zn^{2+}$ ) na karboksilne skupine (-COOH) v polimerni verigi lahko razložimo z modelom multipllet-klaster. Zaradi elektrostatskega privlaka med funkcionalnimi skupinami kopolimera in kovinskimi ioni najverjetneje nastajajo ionski pari, kvadropleti, seksapleti, večji multipleti in klastri, ki so agregati različnih ionskih multipletov. Vezavo keramičnega prahu oz. kovinskih  $Zn^{2+}$  ionov na karboksilne skupine kopolimera smo opazovali z infrardečo (FTIR) in jedrsko magnetno- resonančno (NMR) spektroskopijo.

Ključne besede: akrilati, cinkov oksid, model multipllet - klaster

Ceramic powder (the major component is ZnO) is formed in thin ceramic films for fabrication of different semi-conductor elements. This is possible by adding solvent (water), dispersant, binder and plasticizer to ceramic powder. Water-based acrylic binders and plasticizers give ceramic films with suitable final properties like elasticity, strain, adhesion, homogeneity. Acrylic binders and plasticizers have been synthesized by emulsion polymerisation with different ratios of ester monomers (MMA, EA) and different portion of acrylic acid (AA). The final properties of copolymers were varied by ratio of monomeric units. In the presence of water, the surface of zinc oxide is covered with amphoteric hydroxyl groups which react with the carboxylic groups of AA, that can be explained by multipllet-cluster model. Between charged monomers and metal ions are formed ionic pairs or higher multipllets caused by electrostatic forces. Multipllets can further aggregate to form clusters. Binding between ceramic powder, i.e. metal ions and carboxylic groups was observed by FTIR and NMR spectroscopy.

Key words: acrylates, zinc oxide, multipllet-cluster model

### 1 UVOD

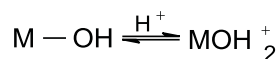
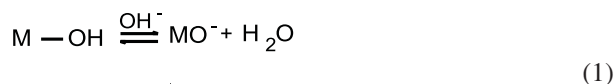
Keramične plasti dobimo z ulivanjem tankih plasti stabilne suspenzije keramičnega prahu, ki jo pripravimo tako, da keramičnemu prahu, katerega glavna komponenta je ZnO, dodamo topilo, dispergent, vezivo in mehčalo. Keramične plasti morajo biti po odhlapitvi topila mehansko dovolj trdne, da lahko izrezujemo vzorce poljubnih oblik, ki se nato sintrajo. Vezivo daje keramični plasti potrebno trdnost, vendar lahko povzroči, da postane med sušenjem trda in toga. Zato je potreben dodatek mehčala, ki zniža temperaturo steklastega prehoda veziva. Te lastnosti dosežemo z izbiro ustreznih vezivnih sistemov, kjer je pomembna predvsem njihova sestava, t.j. vrsta in količina posameznih komponent. Primerne keramične plasti so tiste z gladkimi površinami, elastične, imajo primerno natezno trdnost in adhezijo ter so homogene.

V zadnjem času se predvsem iz ekoloških in ekonomskih razlogov pogosteje uporabljajo veziva na vodni osnovi. Zato je bil namen našega dela pripraviti poliakrilatne kopolimere na vodni osnovi, ki se uporabljajo kot veziva in mehčala v keramični tehnologiji (npr. za polprevodniške elemente) in s spektroskopijo FTIR in NMR študirati interakcije med kopolimeri in keramičnim prahom. Veziva in mehčala smo sintetizirali z emulzijsko polimerizacijo, ki je primeren način sinteze

kopolimera na vodni osnovi. Sistemi so vsebovali etilakrilat (EA) in metilmetakrilat (MMA), kot monomer s funkcionalno skupino akrilno kislino (AK), anionski in neionski emulgator, iniciator ter deionizirano vodo. Vezivo in mehčalo sta bila v našem primeru akrilatna kopolimera, le da je mehčalo vsebovalo večjo količino monomera EA. Zato je imel tak kopolimer nižjo temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ) kot vezivo (mehčalo pod 0°C in vezivo 10-15°C).

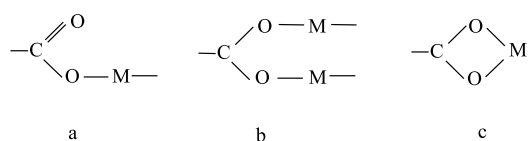
#### 1.1 Interakcije

V prisotnosti vode na površini kovinskega oksida nastanejo hidroksilne skupine<sup>1</sup>:



Amfoterne površinske hidroksilne skupine se lahko v odvisnosti od pH medija spremenijo v donorske ( $O^-$ ) ali akceptorske ( $OH_2^+$ )<sup>2,3</sup>. Reaktivnost na površini prahu je odvisna od naboja delcev. Vezava funkcionalnih skupin AK na keramične delce je posledica reakcije med kislinsko skupino na verigi polimera in hidroksilnimi skupinami na površini keramičnega prahu.

V literaturi navajajo, da je kemijska struktura, ki nastane z vezavo kovinskega iona na ionske skupine polimera, kompleksna spojina<sup>4</sup>. To je spojina, pri kateri so na neki centralni atom ali ion (X) vezani ali koordinirani ligandi ( $L_1, L_2, L_3, \dots$ ). Ti so enovezni, kadar oddajo centralnemu ionu ali atomu le en elektronski par (**slika 1a**). Ligandi lahko povezujejo dva ali več centralnih atomov ali ionov; takšne ligande imenujemo mostovni ligandi (**slika 1b**). Lahko pa ligandi hkrati oddajo po dva elektronska para in nastane kompleks v obliki kelatov (**slika 1c**)<sup>5,6</sup>.



**Slika 1:** Možne kompleksne strukture kovinske soli: a) enovezni ligand; b) mostovni ligand; c) kelatni ligand

**Figure 1:** Possible complex structures of the metal salt: a) monodentate ligand; b) bridge ligand; c) chelate ligand

Za Zn-komplekse je najbolj verjetna struktura v obliki kelata ali mostovnih ligandov, ki se potem združujejo v multiplete in klastre<sup>4,7</sup>.

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

### 2.1 Sinteza

Sintetizirali smo več poliakrilatnih disperzij z različnim masnim razmerjem EA/MMA/AK. Za vezivo smo izbrali sestavo, ki ima višjo temperaturo steklastega prehoda ( $T_g=10$  do  $15^\circ\text{C}$ ), za mehčalo pa nižjo ( $T_g=0$  do  $-10^\circ\text{C}$ ). Ker je bil naš namen vgraditi čim večji delež funkcionalnih karboksilnih skupin, smo povečevali količino AK od 2 do 6 mas.%. Deleža AK nismo mogli povečati nad 6%, ker so monomeri, ki vsebujejo ionske skupine ( $-\text{COO}^-$ ,...), topni v vodi, kar ni v skladu s pravili emulzijske polimerizacije. V vodi raztopljeni monomeri homopolimerizirajo in močno povečajo viskoznost sistema, zato disperzije z večjim deležem AK niso bile uporabne.

### 2.2 Karakterizacija

Za analizo sintetiziranih vzorcev smo uporabili metode, ki se najpogosteje uporabljajo za karakterizacijo polimerov. Kemijsko strukturo in interakcije med vezivom in keramičnim prahom smo opazovali z infrardečo (FTIR) in jedrsko magnetno-resonančno (NMR) spektroskopijo, temperature steklastega prehoda pa smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Spektre vzorcev FTIR smo posneli s spektrometrom Perkin-Elmer 1725X, NMR-spektre z aparatom Varian VXR 300, krivulje DSC pa smo izmerili s kalorimetrom Perkin-Elmer, DSC-7.

### 2.3 Priprava vzorcev

Posneli smo IR-spektre posušenih plasti, iz katerih smo s KBr pripravili tabletko, ter vodnih raztopin kopolimera z AK in estrskega kopolimera. Ker so bile akrilatne disperzije preveč razredčene in po dodatku ZnO v IR- spektru nismo opazili nobene spremembe trakov, smo disperzije koncentrirali.

Za  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopijo smo vzorce raztopili v devterirani vodi ( $\text{D}_2\text{O}$ ) in opazovali spremembe kemijskih premikov v območju karbonilnih C-atomov pred dodatkom ZnO in po njem.

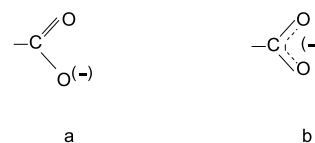
### 2.4 Ocenitev keramičnih plasti

Iz sintetiziranih poliakrilatnih disperzij smo pripravili keramične suspenzije, ki so vsebovale enako vezivo in različna mehčala ali obratno, različna veziva z enakim mehčalom. Iz keramičnih suspenzij smo ulili plasti in jih posušili. Posušene plasti so se razlikovale tako po videzu, kot po elastičnosti, natezni trdnosti in adhezivnosti. Vezivo, ki ga uporabljamo za izdelavo keramičnih plasti, mora imeti dovolj dobre vezivne lastnosti za keramični prah, ne sme se pa vezati oz. lepiti na podlago, na katero nanašamo plasti. Mikrografije teh plasti smo posneli z vrstično elektronsko spektroskopijo.

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 3.1 IR-analiza v trdnem stanju

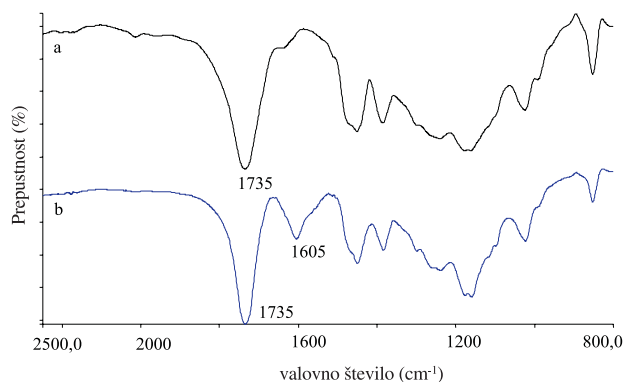
Po kemijski reakciji med AK in dvovalentnim kovinskim oksidom ( $\text{Zn}^{2+}$ ) nastane značilni  $\text{COO}^-$  karboksilatni trak ( $1605\text{ cm}^{-1}$ ). Šibkejši trak med  $1403$  in  $1450\text{ cm}^{-1}$  pripada strižnim in veznim nihanjem  $\text{CH}_2$  in  $\text{CH-CO}$  skupin. Pri nastanku soli se lokalizirana vez  $\text{C=O}$  (**slika 2**) spremeni v simetrično ionizirano strukturo. Ta strukturna sprememba se kaže v nastanku traku pri  $1605\text{ cm}^{-1}$ , ki je posledica asimetričnih in simetričnih nihanj karboksilatnega aniona<sup>6</sup>. Karakteristični trak karbonilne skupine  $\text{C=O}$  je pri  $1735\text{ cm}^{-1}$  (**slika 3**).



**Slika 2:** Delocalizirana struktura pri nastanku soli: a) struktura z lokalizirano vezjo  $\text{C=O}$ ; b) simetrično ionizirana struktura

**Figure 2:** Delocalized structure associated with the formation of a salt: a) structure with localized  $\text{C=O}$  bond; b) symmetric ionized structure

Na podlagi IR spektrov lahko sklepamo, da nastane pri reakciji med AK in  $-\text{Zn-OH}$  Zn karboksilat, ki ima značilni trak v območju  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Zaradi presežka keramičnega prahu v keramični suspenziji se lahko ioni



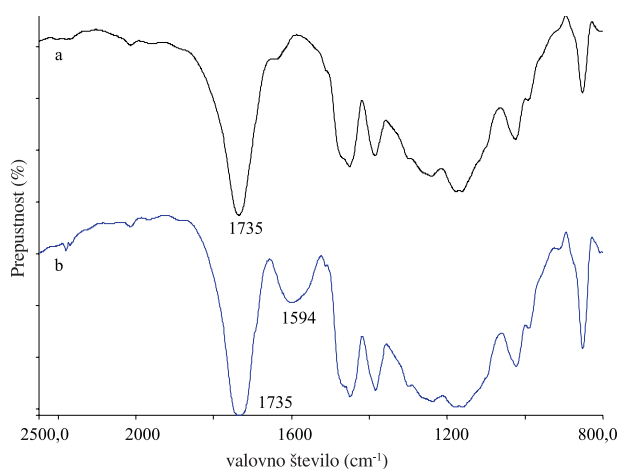
**Slika 3:** IR-spektra a) kopolimer z AA; b) kopolimer z AA in ZnO  
**Figure 3:** IR spectra a) copolymer with AA; b) copolymer with AA and ZnO

Zn<sup>2+</sup> vežejo v komplekse tudi z estrskimi skupinami, ki vstopajo v kompleks kot ligandi. Nastanek kompleksov z estrskimi skupinami potrjuje karboksilatni trak pri 1594 cm<sup>-1</sup> (slika 4). Pri akrilatnih estrih lahko pričakujemo komplekse v obliki mostov ali kelatov<sup>4,7,8</sup>.

### 3.2 IR-analiza v vodni raztopini

Povezovanje akrilatnih estrov v komplekse z ioni Zn<sup>2+</sup> v vodni raztopini smo opazovali s spektroskopijo ATR-IR (metoda RATIO), ki je primerna za študij vodnih sistemov.

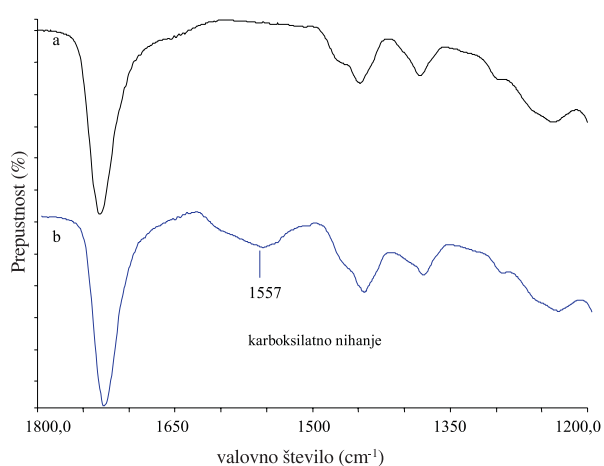
Razcepljenost traku v območju 1520-1560 cm<sup>-1</sup> v spektrih na slikah 5 in 6 smo pripisali trakovom multipletov, nastalih z MMA in EA, zaradi razlike v kemijskem okolju. Trakovi pri 1557 in 1558 cm<sup>-1</sup> so širši kot pri IR-spektrih suhih vzorcev. V teh trakovih sta združena karboksilatni trak in trak kompleksov, ki nastanejo z estri. Meritve v vodni raztopini so potrdile nastanek ionskih agregatov z estrskimi skupinami.



**Slika 4:** IR-spektra a) estrski kopolimer; b) estrski kopolimer s keramičnim prahom

**Figure 4:** IR spectra a) ester copolymer; b) ester copolymer with ZnO

KOVINE, ZLITINE, TEHNOLOGIJE 33 (1999) 1-2



**Slika 5:** IR-spektra vodne raztopine kopolimera: a) s 6% AK; b) s 6% AK in ZnO

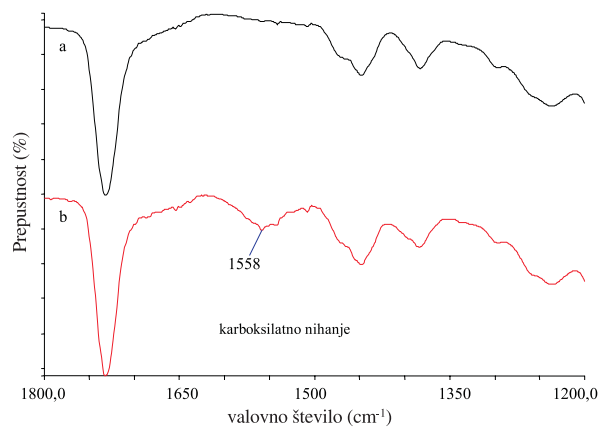
**Figure 5:** IR spectra of water copolymer solution: a) with 6% AA; b) with 6% AA and ZnO

### 3.3 NMR-analiza

Zaradi taktičnosti je signal C-atoma -COOH -skupine razcepljen v triado<sup>9</sup>. V višjem polju (179,8 ppm) je signal za triado *mm*, nato pa sledita signala za triadi *mr* in *rr* (181,2 in 183,7 ppm). Premik vseh treh signalov v nižje polje (k višjim ppm) po dodatku ZnO kaže na to, da se je ion Zn<sup>2+</sup> povezal s karboksilno skupino in da je nastala sol. Pri vezavi Zn<sup>2+</sup> se namreč zniža gostota elektronskega oblaka okoli C-atoma, zato se signali premaknejo v nižje polje (slika 7).

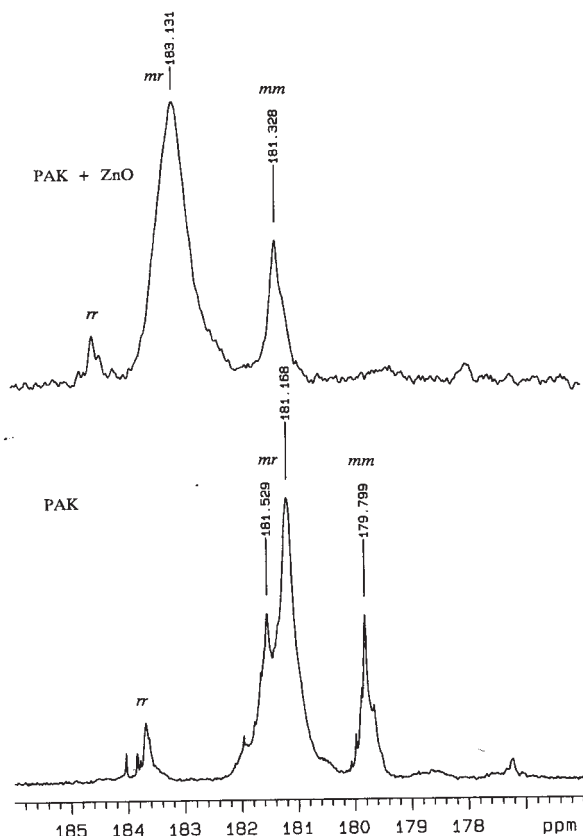
### 3.4 Keramične plasti

Po videzu, ocenah in mikrografiji je najboljša plast tista, ki vsebuje kot vezivo kopolimer z 2 mas.% AK, najslabša pa je tista, ki v vezivu in mehčalu vsebuje



**Slika 6:** IR-spektra vodne raztopine kopolimera: a) estrski kopolimer; b) estrski kopolimer z ZnO

**Figure 6:** IR spectra of water copolymer solution: a) ester copolymer; b) ester copolymer with ZnO



Slika 7:  $^{13}\text{C}$ -spektra modelnega polimera PAK v  $\text{D}_2\text{O}$ : a) pred dodatkom  $\text{ZnO}$ ; b) po dodatku  $\text{ZnO}$

Figure 7:  $^{13}\text{C}$  spectra of model polymer PAA in  $\text{D}_2\text{O}$ : a) before the addition of  $\text{ZnO}$  b) after the addition of  $\text{ZnO}$

največ kislinskih skupin. Sklepamo, da pri večji vsebnosti kislinskih skupin nastanejo večji ionski agregati, ki povzročijo aglomeracijo keramičnega prahu,

ki je ne moremo razbiti niti z dispergiranjem. Zato se vezivo in mehčalo ne moreta dobro porazdeliti med posamezne delce keramične plasti. Take plasti so nehomogene, natezna trdnost in elastičnost sta slabši in tudi na mikrofotografijah so vidni delci, ki se združujejo v skupke oz. aglomerate.

#### 4 SKLEPI

Sintetizirana akrilatna veziva so se izkazala kot primerna veziva in mehčala za keramični prah. S spektroskopijo FTIR smo potrdili, da AK reagira z  $-\text{OH}$  skupinami na površini keramičnih delcev, pri čemer nastanejo ionski agregati, imenovani multiplieti in klastri. Ker je v keramični suspenziji prebitek  $\text{ZnO}$ , nastanejo kompleksi tudi z akrilatnimi estri. Zaradi polarizacije estrske skupine ta namreč deluje kot ligand pri nastanku kompleksa s centralnim ionom  $\text{Zn}^{2+}$ . Pri posušenih keramičnih plasteh smo ocenili mehanske lastnosti.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> J. S. Reed: Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, New York, **1988**, 127
- <sup>2</sup> R. Kummert, W. Stumm, *J. Colloid. Interface Sci.*, **75** (1980) 373
- <sup>3</sup> Hashiba, H. Okamoto, Y. Nurishi, K. Hiramatsu, *J. Mat. Sci.*, **24** (1988) 2893
- <sup>4</sup> K. Han, H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42** (1991) 1845
- <sup>5</sup> F. Lazarini, J. Brenčič, Splošna in anorganska kemija, DZS, Ljubljana, **1984**
- <sup>6</sup> H. H. J. Saniger, J. Garcia-Alejandre, V. M. Castano, *Mater. Letters*, **12** (1991) 281
- <sup>7</sup> A. Eisenberg, *Macromolecules*, **3** (1970) 147
- <sup>8</sup> B. A. Brozoski, M. M. Coleman, P. C. Painter, *Macromolecules*, **17** (1984) 230
- <sup>9</sup> J. S. Randall: Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method, Academic Press, Inc., London, **1977**