

文章编号: 1000-324X(2002)06-1194-05

# 丙烯酸-丙烯酸酯共聚物对钛酸铋水悬浮液性质的影响

阚艳梅<sup>1</sup>, 王佩玲<sup>1</sup>, 李永祥<sup>1</sup>, 程一兵<sup>2</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 澳大利亚 Monash 大学物理与材料工程学院)

**摘 要:** 研究了丙烯酸-丙烯酸酯共聚物对钛酸铋 ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) 悬浮液表面化学性质及流变性的影响. 结果表明, 共聚物的加入使  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的等电点向低 pH 值方向偏移. 共聚物在粉体表面的吸附属于物理吸附, 其含量的变化可以引起共聚物在粉体表面吸附构型的变化, 当共聚物含量  $>1.5\text{wt}\%$  时, 部分高分子脱附. 共聚物的加入可以显著改善悬浮液的稳定性, 在低共聚物含量和高共聚物含量均可制备稳定的悬浮液, 共聚物含量  $\leq 1.5\text{wt}\%$  时, 浆料的稳定通过静电位阻稳定机理来实现, 共聚物含量  $\geq 2.0\text{wt}\%$  时, 可能通过空位稳定机理来实现.

**关 键 词:** 共聚物; 钛酸铋; 吸附; 流变

**中图分类号:** O 648      **文献标识码:** A

## 1 引言

陶瓷材料制备过程中, 成型是其中关键环节. 近年来发展起来的胶态成型显得尤为重要, 胶态成型可以有效地控制粉体的团聚, 减少坯体中的缺陷, 提高成型密度, 并且可以成型各种复杂的陶瓷部件. 胶态成型主要有注浆成型<sup>[1]</sup>、流延成型<sup>[2,3]</sup>、凝胶浇注成型<sup>[4]</sup>及直接凝固注模成型<sup>[5]</sup>等几大类. 胶态成型是以高固相含量、低粘度的稳定浆料为基础的, 因此提高粉体在液体中的分散性、均一性和稳定性十分重要.

钛酸铋陶瓷由于其特殊的结构特征和光电效应而引起了广泛的研究, 同时钛酸铋具有居里温度高 ( $675^\circ\text{C}$ )<sup>[6]</sup>、机械品质因数高、老化速率小等优点, 适用于高温、高频的工作环境<sup>[7]</sup>. 为进一步改善钛酸铋陶瓷的性能, 发展了晶粒定向生长技术, 以期在某一方向上获得最佳性能. 晶粒定向生长技术主要有热煅、热压、挤塑<sup>[8]</sup>、注浆<sup>[9]</sup>、流延<sup>[10]</sup>及模板晶粒生长技术<sup>[3]</sup>等, 其中后三种是以胶态成型为基础. 对于钛酸铋陶瓷来说, 通过工艺控制已经制备了晶粒定向排列良好的陶瓷<sup>[3]</sup>, 而关于其水悬浮液性质的研究较少. 本文以亚微米级钛酸铋作为研究对象, 以丙烯酸-丙烯酸酯共聚物作分散剂, 研究了共聚物在钛酸铋粉体表面的吸附特性及其水悬浮液的性质.

## 2 实验部分

### 2.1 钛酸铋粉体制备

收稿日期: 2001-09-11, 收到修改稿日期: 2001-12-18

基金项目: 国家自然科学基金两基地项目和面上项目 (50072039); 中国科学院海外杰出学者基金资助

作者简介: 阚艳梅 (1972-), 女, 博士研究生.

以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  为原料, 采用共沉淀法制备钛酸铋前驱体, 具体制备工艺同文献 [11], 前驱体经  $750^\circ\text{C}$  煅烧后, 完全合成  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , BET 法测得该粉体的比表面积为  $6.7\text{m}^2/\text{g}$ .

## 2.2 浆料制备

称取一定量的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体, 按比例加入去离子水和分散剂. 分散剂为丙烯酸-丙烯酸酯共聚物 (美国 Rohm & Hass 公司), 平均分子量为 4500, 分散剂含量为固相的质量百分比, 含量变化为  $0.1\sim 4.0\text{wt}\%$ . 用  $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 值, 球磨 16h 后浆料备用 (料: 球 = 1:2).

## 2.3 性能测试

采用 pHSJ-4 型 (上海雷磁仪器厂生产) 酸度计测量悬浮液的 pH 值, 用两点标定法进行标定. 在 Brookhaven 公司生产 Zetaplus 电位仪上测定悬浮液的  $\zeta$  电位, 悬浮液的浓度为  $0.01\text{vol}\%$ , 以  $\text{KCl}$  溶液调节悬浮液的离子强度, 通常保持  $\text{KCl}$  的浓度为  $1\text{mM}$ . 俄歇能谱分析在美国 Scientific 公司生产的 Microlab-310F 型能谱仪上进行, 测定时使用  $3\text{kV}$  的电子束, 用铟颗粒作为基底. 红外光谱在美国生产的 Bio Rad FTS-185 型红外谱仪上测定, 用  $\text{KBr}$  压片. 用 Rheomat Mettler 260 旋转粘度分析仪 (Mettler Company, Switzerland) 测定浆料的粘度.

## 2.4 吸附量的测定

将达到吸附平衡的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  悬浮液在离心机上高速离心 1h 后, 取上层清液进行稀释, 通过测定清液中的总有机碳 (TOC) 含量计算得出分散剂在粉体表面的吸附量.

# 3 结果和讨论

## 3.1 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 悬浮液的表面化学性质

图 1 是不同共聚物含量下  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  悬浮液的  $\zeta$  电位与 pH 值的关系. 未加分散剂时,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的等电点为 4.0, 加入分散剂后, 等电点向酸性方向偏移. 共聚物含量为  $0.1\text{wt}\%$ 、 $0.5\text{wt}\%$  时, 等电点分别移至 2.4 和 1.6 附近, 继续增加分散剂的含量, 等电点的位置变化不大. 实验中所采用的共聚物属于聚电解质类型的分散剂, 在水溶液中发生离解, 产生阴离子型吸附基团  $\text{R}-\text{COO}^-$ , 这种带负电的基团吸附在粉体表面, 使得颗粒表面电荷变负, 引起  $\zeta$  电位的变化. 分散剂的加入, 使得悬浮液的  $\zeta$  电位大幅度降低, 最低可达  $-42\text{mV}$ , 有利于制备稳定的浆料.

另外, 由图 1 亦可知, 在全部 pH 值范围内, 当共聚物加入量  $\geq 0.5\text{wt}\%$  时引起了  $\zeta$  电位的明显下降, 当  $\text{pH} < 4.0$  时, 降低幅度较大. 这是因为在  $\text{pH} < 4.0$  时, 粉体表面带正电, 对阴离子的吸附亲合能较大. 在碱性区域内  $\zeta$  电位变化不明显, 尤其是在 pH 为  $7\sim 10$  之间,  $\zeta$  电位几乎不发生变化, 拓宽了浆料稳定的 pH 范围.

图 2 是  $\text{pH}=9$  时, 共聚物在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  颗粒表面的等温吸附曲线. 随着分散剂含量的增

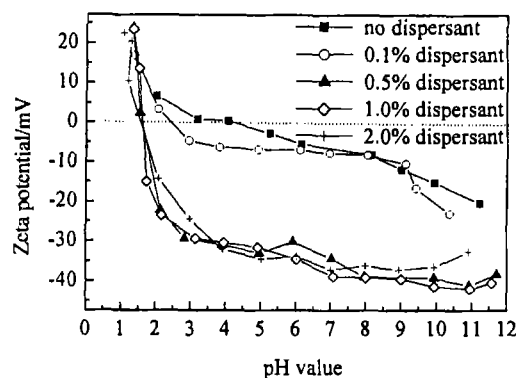


图 1 不同共聚物浓度下  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  悬浮液的  $\zeta$  电位随 pH 的变化

Fig. 1 Zeta-potential of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  vs pH at different copolymer concentrations

加, 吸附量逐渐增加, 当含量为 1.5wt% 时, 吸附量达到最高值. 继续增加共聚物的含量, 吸附量反而降低. 一般来说, 聚电解质在粉体表面达到饱和时, 吸附量变化极小<sup>[12]</sup>. 实验中出现吸附量随共聚物含量的增加先升高后大幅度降低的现象, 估计与共聚物在粉体表面的吸附状态改变有关. 下文将结合粘度与分散剂含量的关系进一步解释此现象.

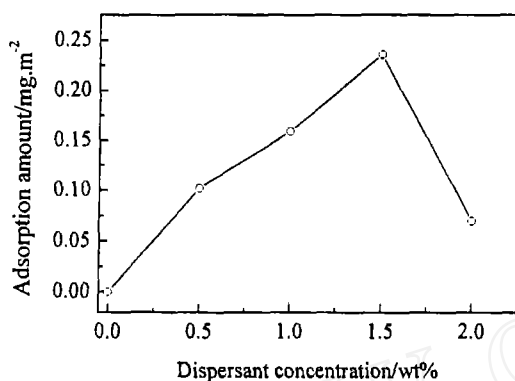


图 2 共聚物在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  颗粒表面的等温吸附线

Fig. 2 Adsorption isotherm of the copolymer on  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

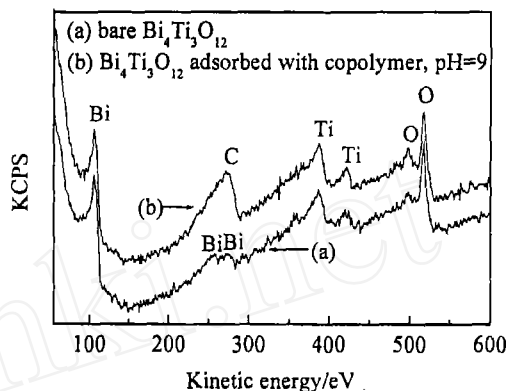


图 3 空白及吸附共聚物的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体的俄歇能谱

Fig. 3 AES spectra of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  powder treated at different conditions

图 3(a) 和 (b) 分别为纯  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体和吸附共聚物后的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体的俄歇能谱. 在纯  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体的俄歇能谱中 100、250 和 270eV 处出现了 Bi 峰, 在 381、417eV 处出现了 Ti 峰. 而加入共聚物后的俄歇能谱中, 除出现相同的 Ti 峰外, 仅在 100eV 出现了 Bi 的特征峰, 同时在 264eV 处出现了 C 的特征峰. C 峰的出现掩盖了 250 和 270eV 处的 Bi 峰, 说明共聚物吸附在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体颗粒的表面.

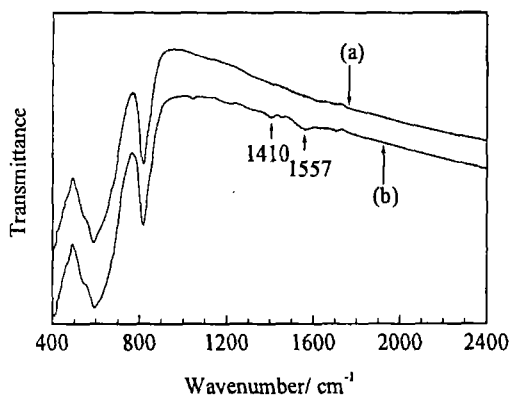


图 4 吸附共聚物前后  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of (a) pure  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and (b)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  adsorbed with copolymer

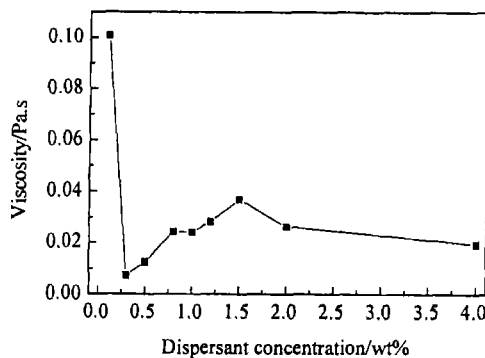


图 5  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  悬浮液的粘度与分散剂含量的关系

Fig. 5 Viscosities of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  suspensions as a function of dispersant concentrations

图 4 是  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体的红外谱图. 丙烯酸-丙烯酸酯共聚物上的羧基通过氢键作用形成环状二聚体, 1710 $\text{cm}^{-1}$  处出现 C=O 伸缩振动谱带. 当羧基离解之后, 在 1556 和 1413 $\text{cm}^{-1}$  处出现两个新的吸收谱带, 分别为  $\text{COO}^-$  的非对称和对称伸缩振动吸收<sup>[13,14]</sup>. 当羧

基与金属离子形成配位键时, 这两个谱带将发生不同程度的偏移<sup>[15]</sup>. 图 4(a) 为纯  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体的红外光谱图, 在  $1200\sim 1800\text{cm}^{-1}$  波数范围内无吸收带. 图 4(b) 为吸附了共聚物的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体的红外光谱图, 在  $1557$  和  $1410\text{cm}^{-1}$  处出现了吸收带, 与文献报道电离羧基的非对称和对称伸缩振动吸收带的位置相对应, 未发生谱带的偏移, 由此可以推断共聚物与  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  之间未形成配位键, 所以共聚物在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体表面的吸附属于物理吸附. 图 4(b) 中  $1710\text{cm}^{-1}$  处不存在  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收带, 是因为实验中悬浮液的 pH 值为 9, 在此条件下共聚物几乎完全离解.

### 3.2 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 悬浮液的流变性能

图 5 是  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  悬浮液的粘度 (剪切速率为  $100\text{s}^{-1}$ ) 随分散剂含量变化的关系曲线. 悬浮液中固相的体积百分含量为 20vol%, pH 值为 9. 未加分散剂时, 浆料无法流动, 不能测定其粘度值. 加入 0.1wt% 的共聚物时, 浆料的粘度大幅度下降, 当含量为 0.3wt% 时, 粘度降至  $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 继续增加分散剂含量, 浆料粘度增大. 当分散剂含量超过 1.5wt% 时, 粘度又有所降低. 结合图 2, 共聚物在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体上的吸附量在 1.5wt% 时达到最大. 一般来说, 分散剂在粉体表面的吸附达到饱和时, 浆料的粘度为最低, 继续增加分散剂的含量, 将会导致悬浮液中游离的分散剂过多, 聚合物长链形成网状交联结构阻碍粉体颗粒的流动, 使浆料的粘度升高<sup>[16]</sup>. 在本实验中出现了相反的结果, 这主要与共聚物在粉体表面的吸附状态有关. 高分子分散剂在粉体表面的吸附主要有水平吸附、垂直吸附 (单点吸附) 和回线吸附 (多点吸附)<sup>[17]</sup>. 在分散剂浓度很低时, 吸附构型为水平吸附, 这种吸附最强烈, 吸附层也最薄, 吸附量少. 随着分散剂浓度的增加, 吸附构型由水平吸附向多点或单点吸附转变, 吸附量也逐渐增多. 分散剂为单点吸附时, 分子之间会产生联接, 引起粘度的增大. Kenii 等在研究高浓度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浆料的粘度特性时, 发现 PAN 含量变化对浆料的粘度影响与本实验的结果相类似<sup>[12]</sup>. 研究证明单点吸附较易脱附, 同时, 红外光谱的结果证明, 共聚物在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体上的吸附属于物理吸附 (见图 4), 吸附强度远远低于化学吸附, 所以, 当共聚物的含量达到 2.0wt% 时, 引起了部分高分子脱附, 导致了吸附量的降低 (见图 2). 同时, 高分子脱附使得溶液中共聚物浓度远远大于粉体表面共聚物的浓度, 可能在粉体表面形成空位层, 空位稳定发挥作用, 所以引起了浆料粘度的降低. 而在共聚物含量  $\leq 1.5\text{wt}\%$  时, 悬浮液的稳定主要是通过静电位阻稳定来实现.

## 4 结论

丙烯酸-丙烯酸酯共聚物的加入使  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  悬浮液的等电点向低 pH 值方向偏移. 红外光谱证明, 共聚物在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粉体表面的吸附属于物理吸附. 共聚物含量的变化引起吸附量和吸附构型的变化, 当含量为 1.5wt% 时, 吸附量达到最大值. 当共聚物含量达到 2.0wt% 时, 部分共聚物脱附. 通过引入共聚物分散剂可以显著改善浆料的流动性, 能够制备稳定的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  悬浮液. 分散剂含量  $\leq 1.5\text{wt}\%$  时, 悬浮液的稳定通过静电位阻机理来实现; 当分散剂含量  $\geq 2.0\text{wt}\%$  时, 颗粒表面可能形成空位层, 悬浮液的稳定通过空位稳定来实现.

## 参考文献

- [1] Managels J A, Messing G L. *Advances in Ceramics, vol.9: Forming of Ceramics*, Am. Ceram. Soc., 1984.
- [2] Braun L, Morris J R, and Cannon W R. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1985, **64**: 727-729.

- [3] Horn J A, Zhang S C, Selvaraj U, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**: 921-926.
- [4] Young A C, Omatete O O, Janney M A, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 612-618.
- [5] Laucurnet R, Pagnoux C, Chartier T, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**: 2661-2667.
- [6] Dorrian J F, Newnham R E, Smith D K. *Ferroelectrics*, 1971, **3**: 17-27.
- [7] Ikegami S, Ueda I. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1974, **13**: 1572.
- [8] Takenaka T, Sakata K. *Jpn. Appl. Phys.*, 1980, **19**: 31-39.
- [9] Sacks M D, Scheiffele G W, Staab G A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 1611-1616.
- [10] Chazono H, Kimura T, Yamaguchi T. *et al. Yogyo-Kyokai-Shi*, 1985, **93**: 9-14.
- [11] 阚艳梅, 靳喜海, 王佩玲, 等 (Kan Yan-mei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (1): 51-55.
- [12] Wada K, Hisao A B E. *J. Jap. Ceram. Soc.*, 1995, **103**: 979-982.
- [13] Silverstein R M, Bassler G C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 62, Wiley, New York, 1963.
- [14] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*, 3rd ed., 232, Wiley, New York, 1978.
- [15] McCluskey P H, Snyder R L, Condrate R A. *J. Sol. Stat. Chem.*, 1989, **83**: 332-339.
- [16] Yu X, Somasundaran P. *J. Collid and Interface Sci.*, 1996, **177**: 283-287.
- [17] 张燕豪编著. 吸附作用, 第一版. 上海科学技术文献出版社, 1989. 169-173.

## Effects of Acrylic acid/Acrylic Ester Copolymer on the Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aqueous Suspensions

KAN Yan-Mei<sup>1</sup>, WANG Pei-Ling<sup>1</sup>, LI Yong-Xiang<sup>1</sup>, CHENG Yi-Bing<sup>2</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20050, China; 2. School of physics and Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria, 3168, Australia)

**Abstract:** An acrylic acid/acrylic ester copolymer was employed as a dispersant for  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  aqueous suspensions. Surface chemistry of the suspensions was investigated by several techniques. Zeta-potential measurements showed that the isoelectric point (IEP) of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  was shifted from pH=4 for pure  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  to low pH regions in the presence of copolymer. FTIR spectra indicated that copolymers adsorbed on  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  surface via physical interaction. The adsorption amount varied with different copolymer content and reached to the maximum values when 1.5wt% (dry mass base) copolymer was added, then decreased because of the deadsorption of the copolymer. The rheology of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  aqueous suspensions was also studied. The results suggested that the stabilization of the suspensions was improved remarkably by the adsorption of the copolymer on  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  surface. The stability of the suspensions was attributed to the electrostatic mechanism when the copolymer concentration was less than 1.5wt% and may be the depletion mechanism when the copolymer concentration was higher than 2.0wt%.

**Key words** copolymer; bismuth titanate; adsorption; rheology