

文章编号: 1000-324X(2003)02-0343-05

低毒的丙烯酸羟乙酯聚合体系凝胶注模成型 Al_2O_3 陶瓷

蔡 锴, 黄 勇, 杨金龙

(清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 凝胶注模成型技术由于使用了具有神经毒性的单体-丙烯酸胺在一定程度上限制了其在工业上的应用. 本实验利用低毒的甲基丙烯酸羟乙酯凝胶注模成型 Al_2O_3 , 研究了在该体系下低粘度高固相体积分数的浓悬浮体的流变性及其固化过程. 对比研究了 JN281 和柠檬酸铵两种分散剂对 Al_2O_3 浆料流变特性的影响, 结果表明: 对于该新体系 JN281 比常用的柠檬酸铵更有效. 加入适量 JN281 可得到低粘度的高固相含量 ($\geq 50\%$) 的陶瓷浆料. 由新体系凝胶注模得到的瓷坯表面光滑, 强度可达 18MPa, SEM 照片显示素坯具有均匀的显微结构, 最终可烧结出均匀致密内部无明显缺陷的陶瓷部件.

关 键 词: 甲基丙烯酸羟乙酯; 低毒; 氧化铝悬浮体; 凝胶注模

中图分类号: O648 **文献标识码:** A

1 引言

凝胶注模 (Gelcasting) 成型工艺是九十年代以来出现的一种新的胶态成型工艺, 是美国橡树岭国家实验室 Mark A. Janney 教授等人^[1~3]首先发明的. 它将传统陶瓷工艺和聚合物化学有机结合起来, 将高分子化学单体聚合的方法灵活地引入到陶瓷的成型工艺中, 通过制备低粘度高固相体积分数的浓悬浮体, 可近净尺寸成型复杂形状的陶瓷部件, 从而获得高密度、高强度、均匀性好的坯体. 其思路是将含有单体的低粘度高固相体积分数的浓悬浮体, 在催化剂和引发剂的作用下, 使浓悬浮体中的有机单体交联聚合成三维网状结构, 从而使浓悬浮体原位固化成型. 此工艺设备简单, 成型坯体密度和强度高, 且收缩率小, 易成型复杂形状的零部件, 是一种实用性强、应用前景广泛的成型工艺, 受到国内外研究部门和工业界的极大重视. 目前使用的单体基本上为丙烯酸胺 (AM), 丙烯酸胺体系的研究较为成熟, 但丙烯酸胺具有神经性毒性, 在使用中对环境也会造成一定的污染, 影响了该工艺的产业化进程. 有研究者利用某些低毒的多糖高分子凝胶体系, 如甲基纤维素加热下凝胶^[4]代替丙烯酸胺体系, 本研究组在该领域也取得了一些进展^[5~8]. 但是料浆的粘度较高, 生坯的强度较差, 是这类凝胶体系难以克服的缺点. 因此, 寻找能够替代丙烯酸胺体系的低毒或无毒凝胶注模体系是研究者们努力的方向之一, 对凝胶注模成型技术的推广和工业化有着深远的意义^[9].

能够替代丙烯酸胺的单体必须是水溶性的, 而且在水溶液中能够形成凝胶. 2-甲基丙烯酸羟乙酯 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, HEMA) 是一种低毒的廉价的有机试剂, 常用于

收稿日期: 2002-01-14, 收到修改稿日期: 2002-03-08

基金项目: 高技术 863 计划 (863-715-06-0100); 国家 973 计划 (G200067204)

作者简介: 蔡 锴 (1973-), 女, 博士研究生. E-mail: caikai99@mails.tsinghua.edu.cn

涂料、油漆、高亲水性软接触镜材料等。在 HEMA 分子中共轭的双键使之容易发生聚合反应,而羟基的存在使生成的聚合物与水相容成为可能。本文较为详细地讨论了以 HEMA 为单体的凝胶注模体系的陶瓷浆料的流变学特性,浆料的原位固化成型,成型的坯体性能,并用该体系制备出内部致密无缺陷的复杂的陶瓷部件。

2 实验

选用的 Al_2O_3 纯度为 99.7%, 平均粒度为 $2.0\mu\text{m}$, 由河南鑫源铝业有限公司提供。有机单体为甲基丙烯酸-羟乙酯 (HEMA), 由北京东方化工厂生产。交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 引发剂为过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 催化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺, 以上试剂均为化学纯。分散剂为 JN281 和柠檬酸铵 (TAC)。

实验中的成型工艺类似于前人的凝胶注模成型工艺^[1]。首先将氧化铝粉料分散在 HEMA 和 MBAM 的去离子水溶液(预混液)中。为提高粉料的分散性和悬浮体的流动性, 加入分散剂。在浆料球磨若干小时后, 将浆料抽真空除泡 15min。加入催化剂和引发剂后再将料浆除泡 3min。所有的操作在室温下进行之后, 将浆料注入无孔的模具中并在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 下养护。当单体聚合后脱模, 在控制湿度的条件下干燥生坯, 以避免快速干燥所造成的不均匀收缩和开裂。

研究中, Zeta 电位采用美国 Brookhaven 公司生产的 Zetaplus 测量。Alumina 粉末分散于 0.001M KCl 溶液中以保证在测量过程中具有稳定的双电层厚度。浆料流变性在德国 Physica 公司 MCR300 高级扩展式旋转粘度仪上测试。热失重用法国 SETARAM TGA92-18 高温综合热分析仪测试。用 S-530 扫描电镜观察坯体的显微结构。坯体强度的测量采用三点弯曲法, 仪器为 SJ-1A 三轴剪力仪。氧化铝陶瓷部件的烧结采用上海康太高温元件电炉厂生产的 GMB-14-16 硅钼棒超高温电炉。

3 结果和讨论

3.1 Al_2O_3 悬浮体的胶体化学和流变性的研究

在陶瓷的胶态成型中, 为了获得高质量的陶瓷部件, 控制浆料中粉体的均匀分散是非常重要的。在陶瓷的悬浮液中悬浮体的结构(介质中颗粒的空间分布)与其流变特性有着密切的关系。Zeta 电位是反映粒子胶态行为的一个重要参数, 粒子表面荷电基团的微小变化将引起粒子 Zeta 电位的改变。Zeta 电位越大, 粒子间的静电排斥能越大, 越有利于颗粒的分散。

Al_2O_3 悬浮体(没有加分散剂以及加入 0.25wt%TAC 和 1wt% JN281)的 Zeta 电位如图 1 所示。单体对 Zeta 电位的影响也如图所示。纯 Al_2O_3 悬浮体的 Zeta 电位由 $\text{pH}=2.51$ 时的 7.98mV 降低到 $\text{pH}=11.02$ 时的 -16.58mV, IEP(等电点)对应于 $\text{pH}=4.8$ 。单体的加入并没有改变 IEP, 但使 Zeta 电位的绝对值有所减小。这表明不带电的 HEMA 分子屏蔽了溶液中粉体所带的电荷或是吸附到了氧化铝粉体的表面。加入分散剂 TAC 和 JN281 后, 等电点分别移至 $\text{pH}=3.85$ 和 $\text{pH}=2.64$, 而且使 Zeta 值增大。分散剂 JN281 使 Zeta 值增大更多, 说明 JN281 使颗粒间的排斥能增大更多, 使颗粒更容易分散。

图 2 是预混液中 HEMA 含量为 20wt% 固相含量为 50vol% 的氧化铝浆料的粘度曲线。

为了对比, AM 预混液中浆料的粘度曲线也如图所示. 曲线的初始阶段所示的高粘度表明了悬浮体的“宾汉姆”流变行为. 相对于 AM 体系的粘度 (其粘度与在水溶液中的粘度相差无几), HEMA 使粘度有所增加. AM 体系的浆料表现出剪切减薄的流变特性, 而 HEMA 体

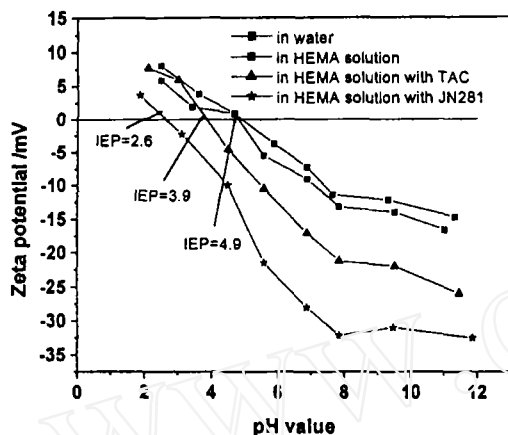


图 1 单体及分散剂对 Al_2O_3 悬浮液 Zeta 电位的影响

Fig. 1 Effects of monomer and dispersants on the Zeta potential of Al_2O_3 suspensions

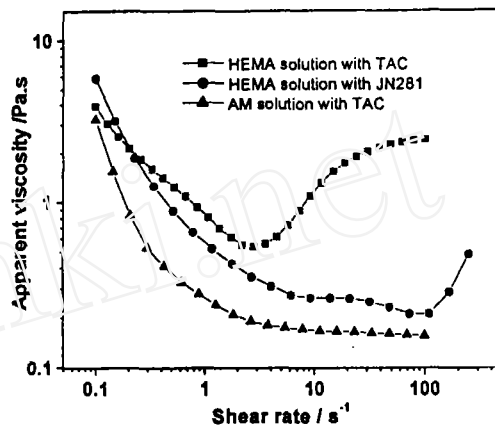


图 2 Al_2O_3 浆料剪切速率与粘度的关系

Fig. 2 Viscosity vs shear rate for the Al_2O_3 slurry

系的浆料在低的剪切速率下表现出剪切减薄的流变特性, 在高的剪切速率下则表现出剪切增厚的流变特性. 剪切减薄表明流动时颗粒间呈二维结构排列而非三维结构排列. 二维排列是层状结构, 颗粒在层与层之间运动阻力小, 因此粘度低^[10]. 不稳定的二维结构在临界剪切速率下被打破, 随剪切速率增加, 粘度增加, 呈现剪切增厚. 该现象通过 Hoffman 的光学衍射的研究得到了证明^[11]. 尽管对 AM 体系 TAC 是一种非常有效的分散剂, 而对于 HEMA 体系来说 JN281 比 TAC 更有效. 在 HEMA 体系中相对 TAC JN281 降低了浆料的粘度, 提高了临界剪切速率.

3.2 氧化铝坯体强度和微观结构

表 1 列出了不同 HEMA 含量的 50vol% 氧化铝素坯强度. 随着 HEMA 含量的增加, 素坯的强度有所增加. 考虑到机加工强度和成本, 我们选择了 20wt% 的浓度. AM 体系和琼脂糖体系中得到的氧化铝素坯强度也列于表中. 通过对比可知, 虽然 HEMA 体系的素坯强度低于 AM 体系的素坯强度, 但要比琼脂糖体系的素坯强度高许多^[5].

表 1 不同凝胶注模体系中坯体的强度

Table 1 Strength of the green bodies by different gelcasting systems

	HEMA /20wt%	HEMA /25wt%	HEMA /30wt%	HEMA /40wt%	AM /20wt%	Gelatine /4.5wt%
Strength of the green body/MPa	14	18	18	20	28	8

具有相同固相含量、由 HEMA 体系和 AM 体系得到的氧化铝素坯的 SEM 照片如图 3 所示. 由图可知, 两个体系均能得到均匀的显微结构.

3.3 脱脂与烧结

凝胶注模成型工艺的优点之一是干燥后素坯中只保留有少量的有机物, 不用单独进行排胶. 图 4 分别列出了 HEMA(25wt%) 体系和 AM(30wt%) 体系的陶瓷坯体 (50vol% Al_2O_3) 的 TGA 曲线. 两条曲线表现出了相似的高温分解特性. AM 体系中热失重发生在 120~680°C 范围内, 有四个大的失重峰. 对于 HEMA 体系热失重发生在 200~470°C, 只对应一个失重峰. 从图可见, 聚合的 HEMA 比聚丙烯酰胺更易除去.

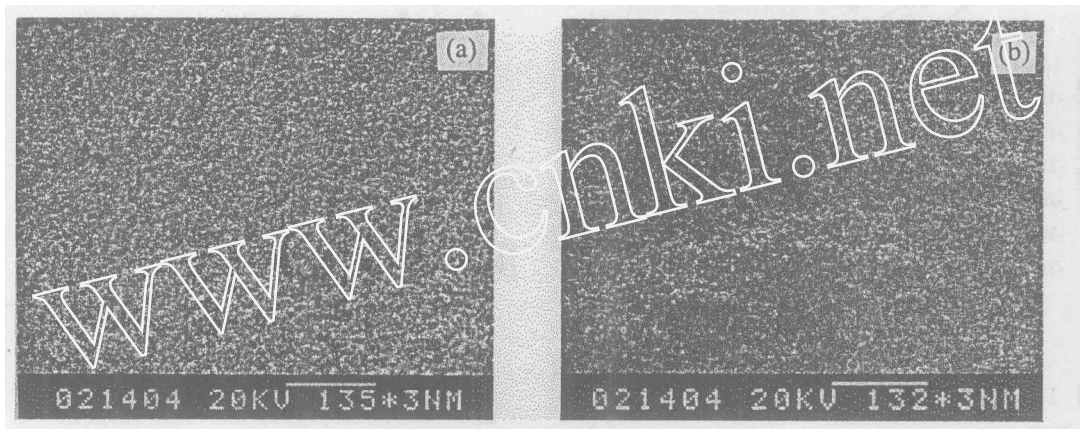


图 3 不同凝胶注模体系坯体显微结构的比较

Fig. 3 Comparison of the microstructure of the green bodies

(a) From HEMA system; (b) From AM system

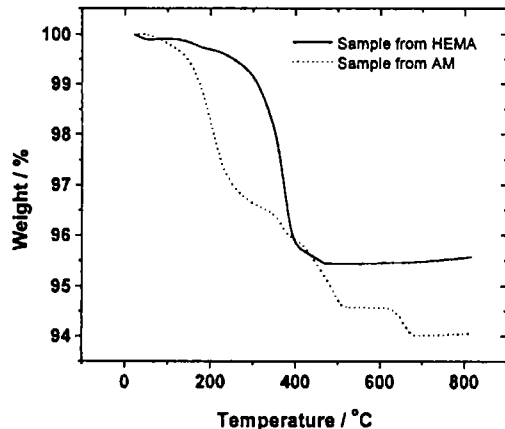


图 4 HEMA 和 AM 体系坯体的热分解曲线

Fig. 4 Pyrolysis of the green bodies made from HEMA system and from AM system

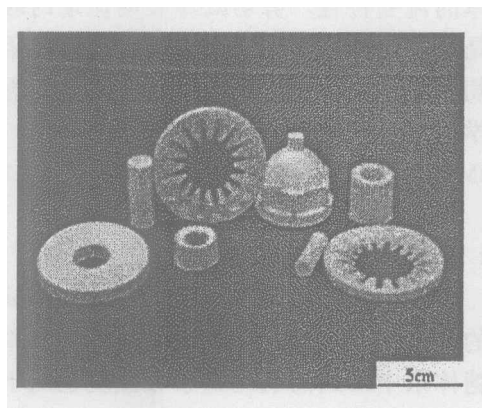


图 5 新体系注模成型的陶瓷部件

Fig. 5 Ceramic parts fabricated by the new system

基于以上结果, 我们成功的制备了具有复杂形状的氧化铝陶瓷部件, 如图 5 所示.

4 结论

利用低毒水溶性单体 HEMA 的聚合反应可实现陶瓷悬浮体近净尺寸固化成型, 该体系可成型各种形状复杂的陶瓷部件, 较传统的丙烯酸胺体系有较好的推广前景. 成型坯体内部孔隙尺寸和密度分布均匀, 干燥素坯强度可达 18MPa. 由于有机物含量很少和分解温度

低, 烧结前不需单独进行脱脂。既避免了丙烯酰胺体系的毒性, 又克服了多糖高分子浆料粘度大素坯强度低等缺点。

参考文献

- [1] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, **70**(10): 1641-1647.
- [2] Young A C, Omatete O O, Janney M A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(3): 612-618.
- [3] Janney A M, Omatete O O. Method for molding ceramics powders using a water based gelcasting process. US patent, No. 5145908, Sept. 8, 1992.
- [4] Olhero S M, Tarl G, Coimbra M A, et al. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(4): 423-429.
- [5] Chen Y L, Xie Z P, Yang J L, et al. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(2): 271-275.
- [6] Xie Z P, Chen Y L, Huang Y. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2000, **20** (3): 253-257.
- [7] Xie, et al. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27**(1): 16-21.
- [8] Xie, et al. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27**(5): 527-532.
- [9] Janney M A, Omatete O O, Walls C A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(3): 581-591.
- [10] Barnes H A, Hutton J F, Walters K. An Introduction to Rheology, Oxford: Elsevier Press, 1989. 128-131.
- [11] Hoffman R L. *Trans. Soc. Rheol.*, 1972, **16**: 155-173.

Gelcasting of Alumina with Low-toxicity HEMA System

CAI Kai, HUANG Yong, YANG Jin-Long

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The industrialization of gelcasting technique based on the acrylamide system has been prevented to some extent because acrylamide is a neurotoxin monomer. In this paper another gelcasting based on the polymerization of low-toxicity 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was successfully developed. The rheological properties of alumina suspensions with two dispersants, JN281 and tri-ammonium citrate (TAC), in the new system were compared. The results show that JN281 is more effective for the new system than the frequently used TAC. High solids loading ceramic suspension with low viscosity can be prepared by addition of JN281. The green bodies made through the new system have smooth surface with a dried green strength of 18MPa. The SEM photos also indicate that the green bodies have a homogeneous microscopic structure. Dense complex-shape ceramic parts were successfully produced through the new gelcasting system.

Key words 2-hydroxyethyl methacrylate; low-toxicity; Al_2O_3 slurry; gelcasting