

文章编号: 1000-324X(2002)03-0480-09

## 水溶性高分子 PVP 对陶瓷凝胶注模成型坯体表面起皮的抑制作用与机理

马景陶<sup>1</sup>, 谢志鹏<sup>1</sup>, 苗赫濯<sup>1</sup>, 黄勇<sup>1</sup>, 程一兵<sup>2</sup>

(1. 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; 2. Dept. of Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria 3800 Australia)

**摘 要:** 在凝胶注模成型的丙烯酰胺单体溶液中加入适量的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 可有效地克服在空气气氛下单体聚合形成凝胶网络的氧阻聚问题, 从而消除了坯体表面起皮现象, 达到精确控制坯体尺寸的目的. 本文研究了加入 PVP 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉料的分散性、陶瓷浆料的静/动态流变特性、生坯的强度以及显微结构的影响; 并通过红外光谱初步分析了 PVP 消除陶瓷坯体表面起皮现象的作用机制, 即利用 PVP 增稠作用和 PVP 分子间的氢键作用在表面处起到粘结粉体的作用.

**关 键 词:** 氧化铝; 凝胶注模成型; 氧阻聚; 聚乙烯吡咯烷酮

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 凝胶注模成型得到了广泛地研究<sup>[1,2]</sup>. 该工艺利用有机单体聚合形成大分子网络将陶瓷粉料的浆料原位固化为坯体, 进而制得陶瓷坯体, 它是一项制备复杂形状陶瓷坯体的实用技术. 凝胶注模成型中形成网络的重要成分是有反应活性的单官能团的丙烯酰胺 (AM) 单体和双官能团的  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM) 交联剂. 在含有一定比例的单体和交联剂溶液中加入引发剂过硫酸铵后, 经自由基引发进行乙烯基聚合. 加热或添加催化剂  $N,N,N',N'$ -四甲基乙二胺 (TEMED) 可以加速反应进程<sup>[3,4]</sup>. 反应得到的交联聚合物是一种弹性的水凝胶, 起胶粘陶瓷粉料的作用. 丙烯酰胺在空气中聚合不可避免地遇到氧阻聚的问题, 氧抑制聚合的主要原因是因为氧对固化过程中产生的自由基有极强的反应活性, 氧与自由基结合形成极稳定的过氧自由基<sup>[5]</sup>, 从而导致体系中自由基浓度下降, 使固化反应速度大大降低甚至不固化. 氧阻聚导致陶瓷坯体表面发生起皮剥落现象, 影响陶瓷坯体的尺寸.

虽然凝胶注模成型已经成功地应用到氧化物<sup>[6]</sup>和非氧化物<sup>[7]</sup>陶瓷体系. 但在凝胶注模成型过程中, 坯体与空气接触的表面剥落问题仍然没有被很好地解决<sup>[8,9]</sup>. 美国橡树岭国家实验室利用凝胶注模成型方法在氮气保护下制备陶瓷坯体, 这样可避免氧阻聚问题<sup>[3]</sup>. 韩

收稿日期: 2001-04-27, 收到修改稿日期: 2001-06-22

基金项目: 国家 863 计划项目 (863-715-06-0100); 973 重大基础研究项目 (G2000067204-01)

作者简介: 马景陶 (1974-), 男, 博士研究生.

国研究人员研究了气氛类型对氧化铝凝胶注模成型行为和坯体强度的影响<sup>[10]</sup>。但是, 在实际生产过程中, 利用氮气保护不仅可能使工艺条件难于控制, 而且会增加生产成本。

近两年来, 我们在研究引入水溶性聚合物的凝胶注模成型, 发现高分子的加入可以有效消除凝胶注模成型陶瓷坯体表面起皮现象<sup>[11]</sup>。本文重点研究一种水溶性高分子聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 在凝胶注模成型过程中对陶瓷坯体表面起皮现象的抑制作用, 探索其作用机理, 讨论了加入 PVP 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶注模过程的影响。

## 2 实验

### 2.1 原料及试剂

实验所用陶瓷粉为河南鑫源铝业有限公司生产的商业用的高纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 其纯度  $>98\%$ , 平均粒径为  $3.47\mu\text{m}$ 。采用分析纯的碳酸钙、分析纯的二氧化硅以及化学纯的高岭土作为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  助烧剂。分散剂为分析纯的柠檬酸铵。凝胶注模成型用的单体为丙烯酰胺, 交联剂为  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺, 引发剂为过硫酸铵, 催化剂为  $N,N,N',N'$ -四甲基乙二胺, 分散剂为柠檬酸铵。聚乙烯吡咯烷酮的重均分子量 ( $M_w$ ) 为 10000。

### 2.2 悬浮体的制备

首先将 PVP 溶解在单体溶液中, 制成带有不同 PVP 用量 (PVP 用量以预配液为基) 的混合溶液。然后将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉、少量助烧剂 (5wt%, 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为基) 及分散剂与这种单体溶液混合, 以氧化铝球为介质, 在尼龙树脂磨罐中球磨 24h, 制备出固相体积分数为 50vol% 的氧化铝浆料。

### 2.3 仪器及方法

浆料流变性的测试采用高级扩展式旋转粘度计 (MCR300, 德国 Physica 科学仪器有限公司制造), 测试温度为  $25^\circ\text{C}$ 。含有不同量 PVP 的陶瓷浆料的静态和动态流变性是利用带有 1.13mm 间隙的单间隙同心圆桶测试夹具 (CC27), 在控制速率模式下, 在不同的剪切速率下进行测试。CC27 由半径为 13.33mm 的测试圆柱体转子 (bob) 和半径为 14.46mm 的测试圆通 (cup) 组成。该桶所需样品体积为 23mL。

采用 Zetaplus (Brookhaven 仪器公司, 美国) 检测  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉料在水中的 Zeta 电位和含 PVP 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  悬浮体经稀释 100 倍后的 Zeta 电位。测量方法为电泳光散射法 (Electrophoretic Light Scattering)。测试温度为  $25^\circ\text{C}$ 。粉体粒度的检测是采用美国 Brookhaven 仪器公司的 BI-XDC 粒度分析仪, 测试方法为 X 射线离心沉降法。

坯体和瓷体的体积密度是根据阿基米德原理采用排汞法对干燥和烧结后的试样进行测试。采用三点弯曲梁法测量抗弯强度, 生坯试件尺寸为  $5\text{mm}\times6\text{mm}\times42\text{mm}$ , 瓷体试件尺寸为  $3\text{mm}\times4\text{mm}\times36\text{mm}$ , 加载速率为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ , 跨度为 30mm, 测试温度为室温。仪器采用 SJ-IA 三轴剪力仪。

通过扫描电镜 (S-450, 日本 Hitachi 仪器公司制造) 观察坯体的断口。为探索 PVP 在凝胶注模成型过程中对陶瓷坯体表面起皮现象的抑制作用机理, 利用傅立叶变换红外光谱仪 (IR-560, 美国 Nicolet 公司制造) 对样品的表面进行了红外测试分析。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 氧化铝浆料的流变特性

##### 3.1.1 PVP对氧化铝浆料的静态流变特性的影响

图 1 是含有不同量的 PVP 的氧化铝浆料经 24h 时球磨后的相对粘度与剪切速率的关系曲线. 相对粘度  $\eta_r = \eta_s / \eta_0$ ,  $\eta_s$  和  $\eta_0$  分别代表悬浮体的粘度和连续介质 (预配液) 的粘度.

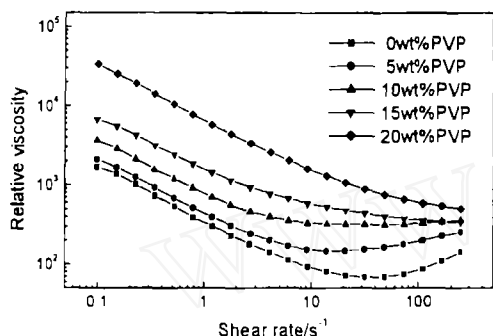


图 1 PVP 对氧化铝浆料的静态流变特性的影响

Fig. 1 Effect of PVP on the static rheological properties of alumina slurries

由图可见, 对于不加 PVP 的陶瓷浆料, 剪切速率在  $35\text{s}^{-1}$  以内, 陶瓷浆料属于假塑性流体, 呈现剪切变稀特性. 剪切速率  $>35\text{s}^{-1}$  时, 陶瓷浆料逐渐由假塑性流体转变为胀流性流体, 呈现剪切变稠特性. 而且, 发生转变对应的临界点的剪切速率值与 PVP 加入量密切相关. 对于 PVP 用量为 5wt% 和 10wt% 的浆料, 转变的临界点分别为  $21\text{s}^{-1}$  和  $14\text{s}^{-1}$ ; PVP 用量为 15wt% 和 20wt% 的浆料, 临界点消失, 陶瓷浆料在整个剪切速率范围内属于假塑性流体, 呈现剪切变稀特性. 经以上分析, 得出这样规律: 随着 PVP 用量的增加, 陶瓷浆料由假塑性流体向胀流性流体转变的临界点向低剪切速率偏移, 同时临界点逐渐消失, 陶瓷浆料完全属于假塑性流体.

由于所研究的陶瓷浆料的固相含量高达 50vol%, 陶瓷浆料的静态流变特性是陶瓷颗粒之间的接触作用和流体力学综合作用的结果. 对于不加 PVP 高分子的陶瓷浆料来说, 在分散剂作用下, 静电稳定对陶瓷粉料在预配液中的分散起主要作用. 在低剪切速率下, 流体力学作用占主导地位, 陶瓷浆料属于假塑性流体, 呈现剪切变稀特性<sup>[12]</sup>. 当剪切速率较高时, 陶瓷颗粒之间的接触作用占主导地位, 陶瓷浆料属于胀流性流体, 呈现剪切变稠特性. 在陶瓷浆料中加入高分子 PVP 后, PVP 开始吸附在颗粒表面, 陶瓷颗粒之间由颗粒接触逐渐转变为吸附在颗粒表面的高分子的接触. 此时, 静电和空间位阻稳定分散对陶瓷粉料在预配液中的分散共同起作用. 当 PVP 的用量增加到足以吸附在颗粒的整个表面时, 陶瓷浆料与高分子溶液相似, 在整个剪切速率范围内呈现剪切变稀特性.

从图 2 中可以看出, 直接分散在水中的氧化铝粉料与分散在含有 15wt%PVP 水中的氧化铝粉料相比, 等电点由 8.2 移动到 7.5, Zeta 电位绝对值略有降低. 而含有不同 PVP 用量的氧化铝悬浮体经稀释后的 Zeta 电位与 pH 值的关系曲线有相似的形状, 当 pH 值从 3.52 增大到 11.68 时, Zeta 电位由 +20mV 左右变化到 -42mV 左右, 等电点由 4.36 移动到 5.0. 这说明高聚物对陶瓷粉料表面带电状况的影响不大.

图 3 是在剪切速率分别为  $31.9$ 、 $48.1$  和  $72.7\text{s}^{-1}$  时, 陶瓷浆料粘度与 PVP 用量的关系图. 由图可见, 随着 PVP 用量由 0wt% 增加到 20wt%, 相应地粘度由  $0.101\text{Pa}\cdot\text{s}$  左右变化到  $1.2\text{Pa}\cdot\text{s}$  左右. 适量 PVP 的加入, 陶瓷浆料的粘度并没有急剧地增加. 分析认为主要是由于 PVP 吸附在陶瓷颗粒表面, 利用其空间位阻稳定分散陶瓷颗粒的结果.

在凝胶注模成型工艺中, 关键的环节是要提高陶瓷粉料在丙烯酰胺单体溶液中的分散性, 既要保证浆料中的固相体积分数高 ( $\geq 50\text{vol}\%$ ), 又要保证浆料的粘度低, 一般希望在剪切速率  $50\text{s}^{-1}$  时, 粘度  $< 1.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ . 实验研究表明: 在陶瓷浆料中加入 PVP 这种高分子后, 仍能制备固相含量高、流变性好的浆料. 由图 3 可见, 在陶瓷浆料的体积分数为  $50\text{vol}\%$  时,

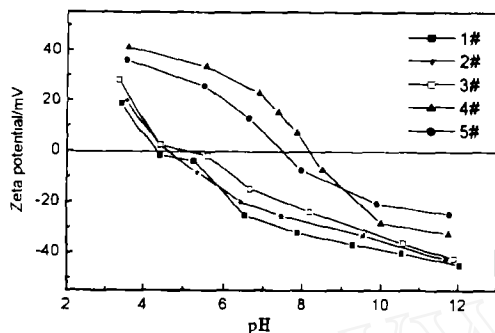


图 2 PVP 对氧化铝粉末的 Zeta 电位的影响  
Fig. 2 Effect of PVP on the Zeta potential of alumina powder

(1#) Without PVP in premix solution; (2#) With 15wt%PVP in premix solution; (3#) With 20wt%PVP in premix solution; (4#) Without PVP in water; (5#) With 15wt%PVP in water

在陶瓷浆料中引入 15wt% 的 PVP 后, 在剪切速率  $48.1\text{s}^{-1}$  时陶瓷浆料的粘度为  $0.596\text{Pa}\cdot\text{s}$ , 陶瓷浆料流动性较好可满足凝胶注模成型要求.

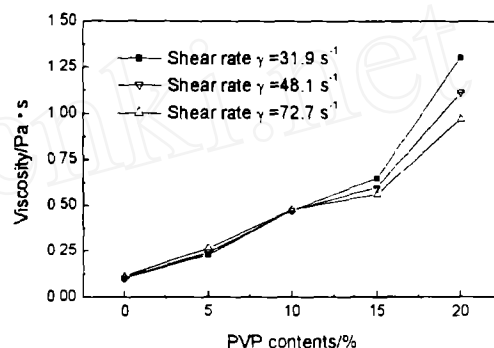


图 3 PVP 用量对氧化铝浆料粘度的影响  
Fig. 3 Effect of PVP contents on viscosities of alumina slurries

### 3.1.2 PVP对氧化铝浆料的动态流变特性的影响

为了表征陶瓷浓浆料线性的粘弹特性, 本文对陶瓷浓浆料采用了动态流变测试, 使用了复数模量这一函数.

复数模量,  $G^*(\omega)$  定义为:

$$G^*(\omega) = \frac{\text{complex} \cdots \text{stress}}{\text{complex} \cdots \text{strain}} = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + jG''(\omega)$$

式中, 复数应力  $\sigma^* = \sigma_0 \exp(j\omega t)$   
复数应变  $\gamma^* = \gamma_0 \exp(j\omega t) \exp(-j\phi)$   
储存模量  $G'(\omega) = \sigma_0 / \gamma_0 \cos \delta$   
损耗模量  $G''(\omega) = \sigma_0 / \gamma_0 \sin \delta$

$G'(\omega)$ , 也称作动力学刚性, 代表粘弹性体的弹性, 与材料的强度相关, 是表征材料粘弹性的重要参数. 由于它说明线性粘弹体贮能的大小, 所以称为贮能模量, 还可称为同相位动态剪切模量.  $G''(\omega)$ , 也称作异相位动态剪切模量, 代表粘弹性体的粘性, 体现了材料的粘性本质.  $G^*(\omega)$ ,  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  都只是角频率 ( $\omega$ ) 的函数.  $i = -1^{1/2}$ ;  $\sigma_0$  为最大的剪切应力;  $\gamma_0$  为最大应变的振幅;  $\phi$  是相角;  $\delta$  是损耗角<sup>[13]</sup>.

从图中可以看到, 随着 PVP 用量的增加, 凝胶所需的时间变长. 分析原因, 根据文献上的反应机理, PVP 在过硫酸盐、 $N, N'$ -亚甲基双丙烯酰胺存在下, 在温度为  $110^\circ\text{C}$  时, 可以发生交联反应形成水凝胶<sup>[14]</sup>. 而加入催化剂  $N, N, N', N'$ -四甲基乙二胺后, 在室温下 PVP 即可发生交联反应形成水凝胶. 因此说明, PVP 的存在消耗了一定的引发剂、催化

剂和交联剂,使得 AM 形成水凝胶的时间延长.另一个原因是随着预配液中 PVP 用量的增加,单体 AM 的碰撞接触受到阻碍,反应时间相应地被延长了.

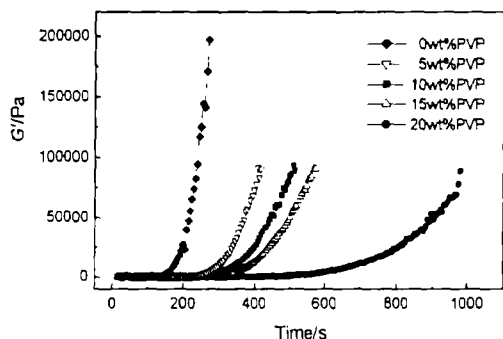


图 4 氧化铝浆料的贮存模量与时间的关系曲线

Fig. 4 Storage modulus of alumina slurries in gelcasting versus time

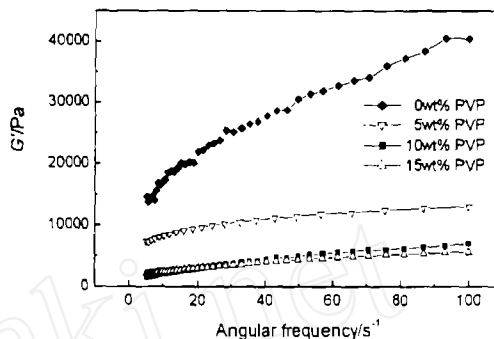


图 5 PVP 对氧化铝浆料的动态流变特性的影响

Fig. 5 Effect of PVP on the dynamic rheological properties of alumina slurries

图 5 所示的是在室温条件下,陶瓷浓浆料形成凝胶的储存模量与角频率( $\omega$ )的关系曲线.从图中可以看到,不加 PVP 的浆料形成凝胶的过程中,贮存模量随角频率增加而增加,加有 PVP 的浆料的贮存模量增加比较缓慢,并且随着 PVP 量的增加,贮存模量下降.分析认为,由于贮存模量与凝胶的强度相关, PVP 水凝胶的粘结强度相对于 PAM 水凝胶的粘结强度较差.因此,随着 PVP 量的增加,凝胶了的浆料储存模量降低.据此判断,加入 PVP 与不加 PVP 的氧化铝陶瓷生坯的强度变化规律应与此模量的规律一致,这从测得的生坯强度可以得到验证.

### 3.2 PVP 对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 凝胶注模成型坯体表面起皮的抑制作用和机理

含 PVP 的凝胶注模成型工艺与文献 [3] 所示的工艺流程相一致.图 6 所示的是浆料的体积分数为 50vol%,经 24h 的球磨后凝胶注模成型制备的 PVP 含量分别为 0wt%、5wt%、15wt% 和 20wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坯体圆柱.

从图中可以看出, PVP 含量为 0wt% 的氧化铝坯体表面起皮严重, 5wt% 次之, 从 PVP 含量为 15wt% 起, 基本消除了表面起皮现象.基本上是随着 PVP 含量的增加, 表面起皮现象由明显变得不明显, 以至没有起皮现象.考虑到彼此的浆料的粘度, 为消除表面起皮现象, 认为 15wt% PVP 为最佳用量.从图中可以得出这样的结论: 加入适量的 PVP, 抑制了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶注模成型坯体表面起皮现象.为进一步探索 PVP 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶注模成型坯体表面起皮的抑制作用机理, 我们对在预配液中含有 PVP 量为 0wt% 和 20wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坯体的表面和基体分别进行了如下红外透射光谱分析.

从图中可以看出, 氧化铝粉末(曲线 1#)在  $600\sim 800\text{cm}^{-1}$  附近和  $447\text{cm}^{-1}$  存在较宽的吸收带, 这是由于 Al-O 键伸展振动的结果.在  $1630\text{cm}^{-1}$  处有吸收带是由于氧化铝样品存在潮气.在单体 AM(曲线 7#)的红外光谱图上在  $1667\text{cm}^{-1}$  处有羰基 C=O 的伸展振动特征峰, 并且在  $1610\text{cm}^{-1}$  处有单体 AM 的 C=C 伸展振动特征峰.聚合物 PAM 的红外光谱图(曲线 6#)在许多方面不同于单体 AM(曲线 7#).它在  $1667\text{cm}^{-1}$  的主要吸收峰比单体 AM 的要宽, 并且在  $1610\text{cm}^{-1}$  附近有一肩峰.肩峰是由于残留下没有完全聚合的单体 AM 的

C=C 键的伸展振动峰. 除此之外, 曲线 6# 和 7# 上在  $3330\text{cm}^{-1}$  处都有一宽的 N-H 键的伸展振动峰. 以上结果与文献报道符合地很好<sup>[15,16]</sup>. 通过比较 1#、2#、3#、4# 和 5# 的红外光谱图可以看出在  $1667\text{cm}^{-1}$  处的吸收带有明显的区别, 这可以用做识别样品中是否有 PAM/AM. 曲线 2# 和 4# 的红外光谱图表现出了与 1# 相似的特征: 除了由于潮气而在  $1630\text{cm}^{-1}$  处有一小的吸收峰, 在  $1667\text{cm}^{-1}$  处没有明显的吸收带. 这个结果说明在利用不含 PVP 的预配液在空气中凝胶注模成型的氧化铝坯体的表面几乎没有 AM 和 PAM. 坯体基体的红外光谱图 (3#) 明显地证实了在  $1667\text{cm}^{-1}$  处有聚合物 PAM 的羰基 C=O 吸收峰. 对于这种差异, 一种可能的解释是由于氧阻聚作用, 与空气接触的坯体表面的单体 AM 没有发生聚合, 在陶瓷浆料固化过程中, 它可以蒸发或沉入样品基体. 在氮气保护下凝胶注模成型得到的样品进一步证实了这一结论. 曲线 5# 在  $1667\text{cm}^{-1}$  处出现一明显的羰基 C=O 振动峰, 这有利地说明了在氮气保护下凝胶注模成型得到的样品表面的单体 AM 进行了聚合.

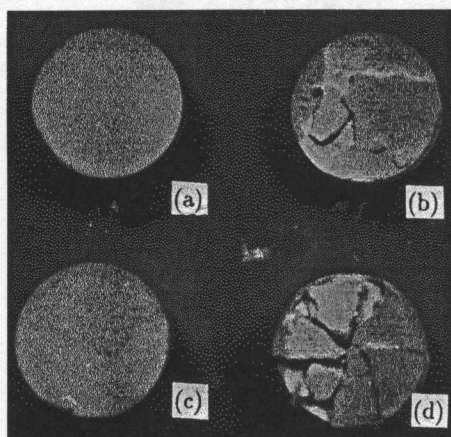


图 6 不同 PVP 用量的氧化铝坯体表面状态  
Fig. 6 Alumina green body surfaces with of various contents PVP  
(a) Without PVP; (b) 5wt% PVP; (c) 15wt% PVP; (d) 20wt% PVP

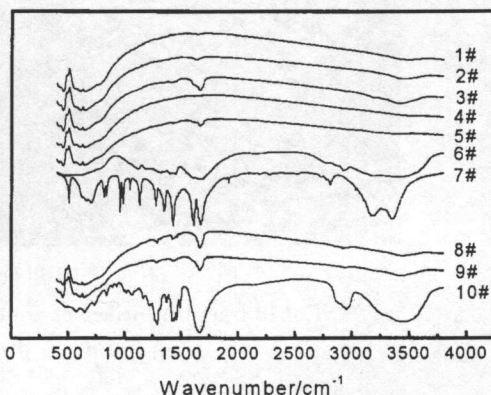


图 7 红外光谱图  
Fig. 7 Infrared spectra

(1#) Pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (2#) Surface of the green bodies without PVP; (3#) Bulk of the green bodies without PVP; (4#) Surface of the green bodies formed under condition of double concentration of the monomer without PVP; (5#) Surface of the green bodies formed in  $\text{N}_2$  without PVP; (6#) PAM; (7#) AM; (8#) Surface of the green bodies with 20 wt% PVP; (9#) Bulk of the green bodies with 20 wt% PVP; (10#) PVP

聚乙烯吡咯烷酮是唯一的三级酰胺树脂, 因为不含 NH 基, 在它的红外光谱 (10#) 中, 无  $3330\text{cm}^{-1}$  吸收, 仅以  $1667\text{cm}^{-1}$  的非常强的 C=O 伸缩振动吸收为特征,  $3448\text{cm}^{-1}$  吸收带是由于吸附水产生的 (与酰胺结构形成氢键). PVP 的红外光谱分析与文献报道的结果一致<sup>[16]</sup>. 无论是含有 PVP 凝胶注模成型的坯体的表面还是基体的红外光谱图在  $1667\text{cm}^{-1}$  处都有明显的羰基 C=O 的特征峰 (见图 7 的曲线 8# 和 9#). 这个单峰与 PVP 的羰基 C=O 的特征峰相似, 但不同于聚丙烯酰胺的羰基 C=O 的特征峰. 进而, 对于坯体的表面和基体在  $1450$  和  $1260\text{cm}^{-1}$  处的吸收带与纯 PVP 在此处的吸收带相似. 这证实了在样品的表面区域存在 PVP 分子. PVP 链与表面区域的氧化铝颗粒的相互作用使得坯体表面没有起皮. 由于 PVP 的红外光谱的吸收强度要强于 PAM 的强度, 并且二者的红外谱线严重重叠, 因此,



从红外光谱研究不能证明在坯体的表面是否也存在聚合物 PAM. 为证实这一点需要作进一步的研究.

经以上分析可以得出这样结论: AM 在空气气氛下聚合存在氧阻聚问题, 利用 AM 聚合形成凝胶成型的坯体存在起皮现象, 加入适量的 PVP 后, 消除了坯体表面起皮现象. 其机理不是 PVP 直接抑制了 PAM 链上的过氧自由基的形成, 使其继续聚合, 而是利用 PVP 的增稠作用和 PVP 分子之间的氢键作用, 在表面处起到粘结陶瓷粉料的作用.

### 3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 坯体及显微结构

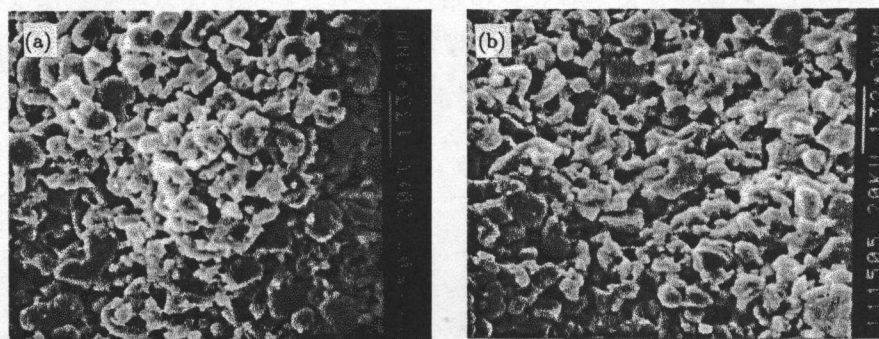


图 8 不同 PVP 用量的氧化铝坯体的断口显微照片

Fig. 8 SEM of fracture surface of alumina green bodies with PVP of various contents

(a) Without PVP; (b) With 15wt% PVP

从图中可以看到 PVP 的含量分别为 0wt% 和 15wt% 的预配液所制备的氧化铝的生坯显微形貌区别不明显, 颗粒没有团聚, 坯体均匀性较好以及密度较高, 其密度与坯体抗弯强度见表 1 所示.

表 1 不同 PVP 含量的坯体强度和密度

Table 1 Density and flexural strength of alumina green bodies with the various content of PVP

PVP contents/%	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Relative density/%	Flexural strength/MPa	Error of strength/MPa
0	2.176	54.44	37.11	1.67
5	2.247	56.58	37.16	3.12
10	2.261	56.85	37.85	2.99
15	2.293	57.75	32.25	2.42
20	2.293	57.75	22.61	2.82

从表中可以观察到, PVP 的加入对坯体的密度影响不大, 而对坯体强度则有影响. 当 PVP 用量在 0~10wt% 之间时, 坯体的强度基本不变, 大约为 37MPa 左右. 而 PVP 用量 >10wt% 时, 坯体强度下降. 前人研究表明<sup>[17,18]</sup>, 氧化铝坯体的强度是由丙烯酰胺聚合形成凝胶来提供的. 当 PVP 加入量较少时, 对丙烯酰胺聚合影响不大, 同时 PVP 交联形成的水凝胶带来一定的强度, 导致强度总体上略有增加. 随着 PVP 用量增大时, PVP 的交联影响了丙烯酰胺聚合, 而 PVP 的水凝胶强度较丙烯酰胺凝胶强度低, 导致了氧化铝坯体的强度下降, 当用量过大时, 下降明显.

## 4 结论

在预配液中添加非离子型水溶性聚合物聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 氧化铝粉料在其中的 Zeta 电位较在不含 PVP 的预配液中的变化不大. 当在预配液中的 PVP 用量低于 15wt% 时, 体积分数为 50vol% 的陶瓷浆料的粘度在剪切速率  $50\text{s}^{-1}$  时  $<1.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ , 陶瓷浆料的流动性好, 适合凝胶注模成型. 通常, 在空气中凝胶注模成型的坯体 (不含 PVP) 的表面存在起皮现象, 原因是在浇注过程中空气中的氧阻止了单体的聚合. 研究表明在预配液中引入水溶性聚合物 PVP, 坯体表面起皮问题能够被较好地解决. 在预配液中 PVP 的加入量不少于 15wt% 时, 成型的坯体表面没有起皮现象. 经分析初步认为 PVP 消除陶瓷坯体表面起皮现象的作用机制为 PVP 的增稠作用和分子间的氢键作用形成网络将陶瓷颗粒粘接在一起. 含有 PVP 的氧化铝坯体和烧结后的瓷体的显微形貌致密而均匀.

## 参考文献

- [1] Young A C, Omatete O O, Janney M A, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74**(3): 612-618.
- [2] Janney M A, Omatete O O, Walls C A, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81**(3): 581-591.
- [3] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. *Ceramic bulletin*, 1991, **70**(10): 1641-1649.
- [4] Janney M A, Omatete O O. Method for molding ceramic powder using a water-based gelcasting process. US, Patent, 4145908, 1992.
- [5] Odian G G. Principles of Polymerization. 3rd ed.. New York: A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc., 1991, 262-266.
- [6] Wang H T, Liu X Q, Meng G Y. *Materials Research Bulletin*, 1997, **32**(12): 1705-1712.
- [7] Zhou Long-jie, Huang Yong, Xie Zhi-peng. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(1): 85-90.
- [8] Chrambach A, Odbard D R. *Science*, 1971, **172**: 440-451.
- [9] Landham R R, Nahass P, Leung D K, et al. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987, **66**(10): 1513-1516.
- [10] Ha Jung-Soo. *Ceramics International*, 2000, **26**(3): 251-254.
- [11] 谢志鹏, 黄勇, 程一兵. 陶瓷部件的无氧阻聚凝胶注模成型方法. 中国, 专利, 00124982.7, 2000.
- [12] Pugh R J, et al. Surfactant science series, volume 51: surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing. New York: 1994, 195-197.
- [13] Collyer A A, Clegg D W. Rheological Measurement. London and New York: Elsevier applied science, 1988, 300-302.
- [14] Philip Molyneux. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior(I). England: CRC Press, Inc., 1982, 172-175.
- [15] Santhiya D, Subramanian S, Natarajan K A, et al. *Colloids and surfaces, A: Physicochemical and engineering aspects*, 2000, **164**: 143-154.
- [16] SADTLER RESEARCH LABORATORIES, INC., Monomers & Polymers IR Grating Spectra, Volume 13-15, D4212P, D3624K, D4482P, Copyright 1973.
- [17] Khan A U, Briscoe B J, Luckham P F. *Colloids and surfaces, A: Physicochemical and engineering aspects*, 2000, **161**: 243-257.



[18] Bauer W, Ritzhaupt-Kleissl H-J, Hausselt J. *Ceramics international*, 1999, **25**: 201-205.

## Inhibitive Role and Mechanism of Water-Soluble Polymer PVP on the Surface-Exfoliation Problem of Ceramic Green Bodies Prepared by Gelcasting

MA Jing-Tao<sup>1</sup>, XIE Zhi-Peng<sup>1</sup>, MIAO He-Zhuo<sup>1</sup>, HUANG Yong<sup>1</sup>, CHENG Yi-Bing<sup>2</sup>

(1. Dept. of Materials Sci. & Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Physics and Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia)

**Abstract:** The inhibition of oxygen, which occurred in gelcasting during the formation of polymer networks by in-situ polymerization of monomers in air, was successfully prevented by adding a proper amount of polyvinylpyrrolidone (PVP) to the aqueous acrylamide solution. Thus, the surface-exfoliation problem of green bodies was eliminated and the aim of precisely controlling the size of the formed green bodies was achieved by gelcasting in air. The influence of PVP on the dispersion of alumina, the static and dynamic rheological properties of alumina slurry and the strength and microstructure of green bodies was investigated. Furthermore, the mechanism of PVP in eliminating the surface-exfoliation problem of green bodies gelcast in air, namely the role of PVP in thickening and the hydrogen bonding between the molecules of PVP, which serve as a ceramic binder for the particles on the sample surface, was analyzed via the infrared spectra.

**Key words** alumina; Gelcasting; inhibition of oxygen; polyvinylpyrrolidone (PVP)