

文章编号: 1000-324X(2006)05-1185-06

表面处理对碳化硅泡沫陶瓷挂浆性能的影响

刘 岩, 黄政仁, 董绍明, 江东亮

(中国科学院上海硅酸盐研究所结构陶瓷工程中心, 上海 200050)

摘 要: 采用有机泡沫浸渍法制备碳化硅泡沫陶瓷时, 通过对聚氨脂泡沫进行不同改性剂的表面处理来改善其挂浆性能, 利用一种更加合理的表征方法, 即测量挂浆后泡沫陶瓷素坯孔筋尺寸和表征孔筋挂浆后形貌来衡量挂浆性能. 试验结果表明, 在所选用的四种改性剂中, 羧甲基纤维素 (CMC) 的改性作用最好, 其次是硅溶胶, 而聚乙烯醇 (PVA) 效果最差. CMC 的改性效果主要来源于 pH 值 >7 条件下形成的疏水基团与有机泡沫结合而亲水基团与水基浆料结合的结构, 这种结构可以显著改善有机泡沫与水基浆料的润湿性.

关 键 词: 表面处理; 挂浆; 碳化硅泡沫陶瓷; 孔筋尺寸

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

采用有机泡沫浸渍法制备泡沫陶瓷是目前工业化生产使用最广泛的方法, 水基浆料的使用对于降低成本和环保发挥了积极的作用, 但是有机泡沫 (主要是聚氨酯) 与水基浆料之间并不具有良好的相容性, 因此如果不采用一定的处理技术, 挂浆后的泡沫陶瓷素坯将存在很多缺陷, 如有机泡沫孔筋裸露、孔筋涂覆不均匀等, 直接影响到烧结后泡沫陶瓷的力学性能. 为了解决这一问题, 国内外学者做了很多研究工作, Washbourne^[1] 等采用将硅酸铝短纤维加入氧化锂 - 氧化铝 - 硅氧化物陶瓷浆料中来提高挂浆性能; Blome^[2] 等也采用硅酸铝短纤维来增强氧化铝 - 氧化铬泡沫陶瓷; 另外, Hargus^[3] 等采用在有机泡沫浸渍前对其表面喷涂有机纤维来改善浆料与泡沫之间的相容性, 从而增加浆料在泡沫表面的涂覆厚度. 除了通过使用纤维来增加泡沫的粗糙度改善挂浆性能外, 也有通过化学试剂表面改性的报道, 如 Ravault^[4] 等采用高分子絮凝剂, 如丙烯酰胺 (Polyacrylamide), 聚乙亚胺 (Polyethyleneimine), 或有机单体, 如乙醇胺 (Monoethanolamine) 涂覆在有机泡沫表面, 在一定条件下聚合形成聚合物层来改善浆料与泡沫的相容性. 以上几种方法均可以在一定程度上改善泡沫的挂浆性能, 但采用以上方法存在着成本高, 不容易在工业化生产中应用的弊端, 因此希望通过用几种常用水溶性试剂对有机泡沫的处理, 寻找一种廉价有效的有机泡沫表面改性剂.

2 实验部分

2.1 试验原料

收稿日期: 2005-08-24, 收到修改稿日期: 2005-11-11

基金项目: 863 计划 (2001AA333030) 资助项目

作者简介: 刘 岩 (1975-), 男, 助理研究员. E-mail: stony2000@mail.sic.ac.cn

研究中采用四种常用的水溶性试剂来处理聚氨酯泡沫,这四种试剂分别为硅溶胶(福建三邦化工有限公司生产,型号为 GRC-1230N)、铝溶胶(天津亨美淋纳米化工材料有限公司生产)、聚乙稀醇 124(PVA,中国医药集团上海化学试剂公司)和羧甲基纤维素(CMC,中国医药集团上海化学试剂公司)。除羧甲基纤维素外,其他配制溶液的质量百分比浓度为 5%。原始泡沫为 25PPI(Pores Per Inch)聚氨酯泡沫,尺寸为 50mm×50mm×20mm。首先用洗涤剂 and 清水洗涤去除聚氨酯泡沫表面的附着物,然后将清洗后的泡沫在各种表面改性剂中浸泡 24h,取出的泡沫干燥后在同一种碳化硅浆料中,用相同的挂浆工艺进行挂浆处理,以便于比较。挂浆后的素坯在室温下放置至少 24h 后,放入烘箱中干燥后在一定的工艺条件下烧结,烧结后的样品进行抗压强度测试。

2.2 试验方法和性能表征

通常对挂浆性能的表征主要是通过挂浆后的浆料涂覆增重率来进行,这种方法存在一定的不准确性,本研究中通过挂浆后素坯孔筋尺寸和孔筋形貌来更加直观的表征浆料与有机泡沫的相容性,同时通过测量不同改性剂处理素坯烧结后的抗压强度来进一步说明改性处理的效果。采用 Olympus Zoom5050 数码相机配合 Olympus BX51M 光学显微镜来拍摄不同改性剂处理后有机泡沫孔筋的照片;采用 Olympus Zoom5050 数码相机拍摄挂浆后素坯照片并用 ImproPlus 图形分析软件进行孔筋尺寸测量,每个样品孔筋的取样数量为 100 个;用 Instron5566 型万能试验机测试烧结后泡沫陶瓷的抗压强度。

3 结果和讨论

3.1 不同改性剂处理后的聚氨酯泡沫形貌分析

聚氨酯泡沫经过不同改性剂处理后的照片如图 1 所示。经过硅溶胶和铝溶胶处理后的聚氨酯泡沫孔筋表面有一层溶胶凝固后留下的白色凝胶,白色凝胶物质的存在可以改善泡沫孔筋的粗糙度,从而可以增加浆料与泡沫的粘着力,促进挂浆量,同时,聚氨酯泡沫的表面为有机表面,而形成的凝胶为无机介质,无机介质的存在更容易与无机浆料之间形成相容性。而采用羧甲基纤维素(CMC)处理的泡沫孔筋看不出明显的变化,由于 CMC 本身具有一定的粘度,经过浸泡后的孔筋会在表面留有一层透明的薄膜,而这种膜在光学显微镜下很难发现。经过聚乙烯醇(PVA)处理过的孔筋呈现了如图 1(d)所示的形貌,孔筋表面涂覆了一定厚度的 PVA 聚合物层,同时由孔筋包围而形成的泡沫通孔也被 PVA 膜堵住,形成这种结构的原因可能是 PVA 溶液的粘度较大,在溶液表面张力的作用下形成了这种结构,而干燥后这种结构被保留了下来。

3.2 表面活性剂对聚氨酯泡沫挂浆性能和力学性能的影响

聚氨酯泡沫孔筋为有机体,而挂浆用的浆料为水基浆料,通常水基浆料在有机表面的润湿性很差,这使得浆料在聚氨酯泡沫上的涂覆厚度大大降低,而为了提高挂浆量,解决方法通常有两种:(1)表面改性,即通过表面活性剂对泡沫的处理来降低水在有机泡沫表面的表面张力,从而减小接触角增大润湿性;(2)增加有机泡沫表面的粗糙度,增加粗糙度意味着有机表面与浆料接触面积的增加。采用不同表面活性剂处理的聚氨酯泡沫挂浆后素坯照片如图 2 所示,通过图 2 可以明显地发现素坯孔筋浆料涂覆的差异,(a)为没有任何表面活性剂处理的 PU 泡沫挂浆后形成的素坯,可以发现在素坯中有相当一部分孔筋没有涂覆上浆料,直接裸露在外,而由 PVA 处理过的样品(c)有一部分泡沫孔筋虽然涂覆上了浆料,

但并不完整, 孔筋并没有被浆料完全包裹, 形成了一些条状的涂覆缺陷, 这些完全裸露的孔筋和部分裸露的孔筋将在下一步的空气气氛烧结中消失或形成缺陷, 从而影响泡沫陶瓷

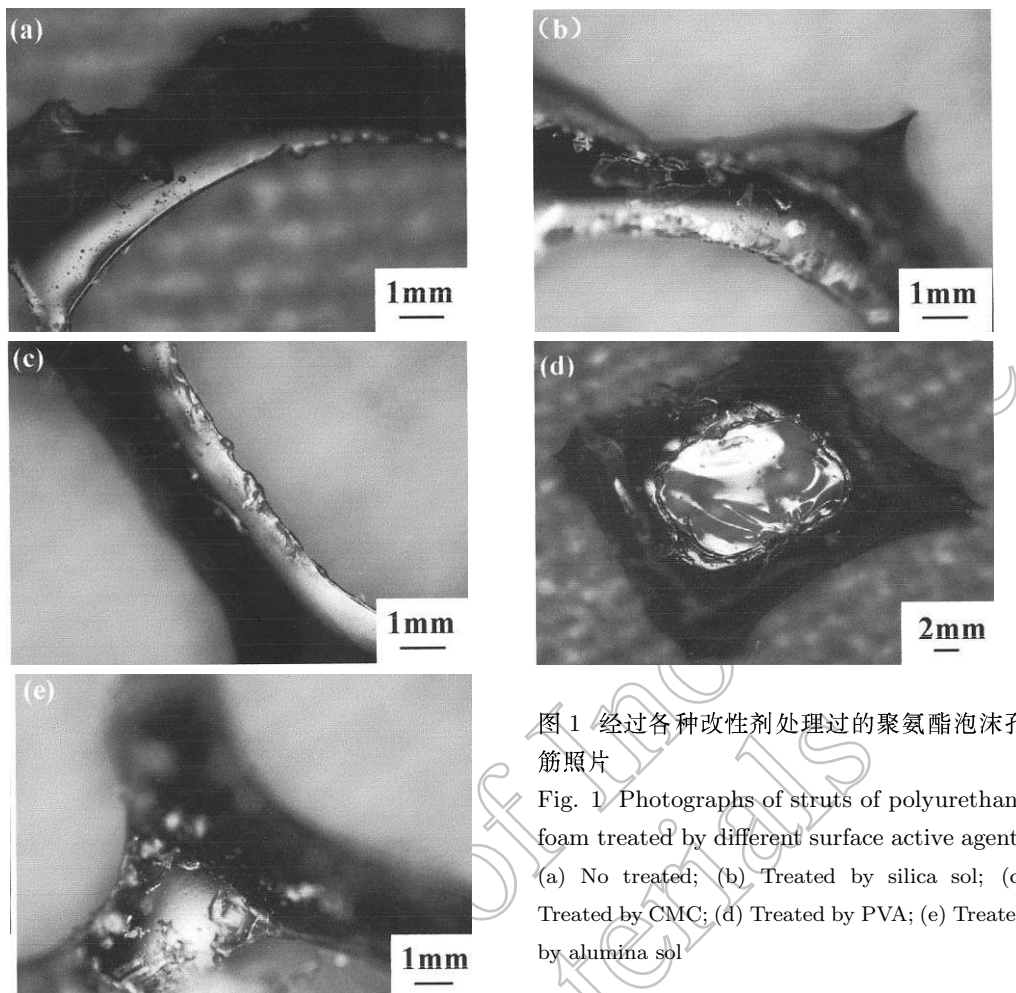


图 1 经过各种改性剂处理过的聚氨酯泡沫孔筋照片

Fig. 1 Photographs of struts of polyurethane foam treated by different surface active agents (a) No treated; (b) Treated by silica sol; (c) Treated by CMC; (d) Treated by PVA; (e) Treated by alumina sol

的完整性, 此外, 这两种样品浆料涂覆的均匀性很差, 形成的素坯结构不是很均匀, 这两者都会影响泡沫陶瓷的力学性能. 采用 CMC、硅溶胶和铝溶胶处理后的 PU 泡沫挂浆后形成的素坯 (b), (d), (e) 中则几乎没有这些缺陷, 孔筋被浆料完全包裹, 而且结构均匀, 特别是采用 CMC 处理后挂浆的素坯, 涂敷量明显多于其他两种改性剂处理后的素坯, 显示了良好的改性结果.

除了直观的孔筋照片外, 还采用了测量涂覆浆料后素坯孔筋尺寸的定量方法以及测量素坯烧结后形成的泡沫陶瓷抗弯强度的方法来进一步说明表面活性剂对挂浆性能的改善效果. 表 1 为不同表面活性剂处理后素坯孔筋尺寸测量结果和烧结后泡沫陶瓷的力学性能测试结果. 从表 1 的结果看, 采用 CMC 处理后挂浆的素坯孔筋直径尺寸明显高于其他表面活性剂处理的素坯孔筋直径, 这也说明了采用 CMC 改性处理后的聚氨酯泡沫与水基浆料的湿润性得到了很明显的改善, 挂浆量得到了提高, 这与图 2 照片中的结果吻合, 抗弯强度的测量结果也进一步验证了 CMC 的改性效果, 高的涂覆量和均匀的结构是力学性能提高的关键. 采用 PVA 改性处理后有机泡沫挂浆后形成的素坯孔筋尺寸最小, 甚至小于没有

任何处理的有机泡沫挂浆后形成的素坯孔筋尺寸, 形成这种结果的原因可能有两种, 一是 PVA 表面活性剂对聚氨酯泡沫的表面改性作用有限, 使水基浆料与有机表面的润湿性没有得到很好的改善, 二是 PVA 处理后有机泡沫部分孔隙由于其粘度和表面张力的因素形成了

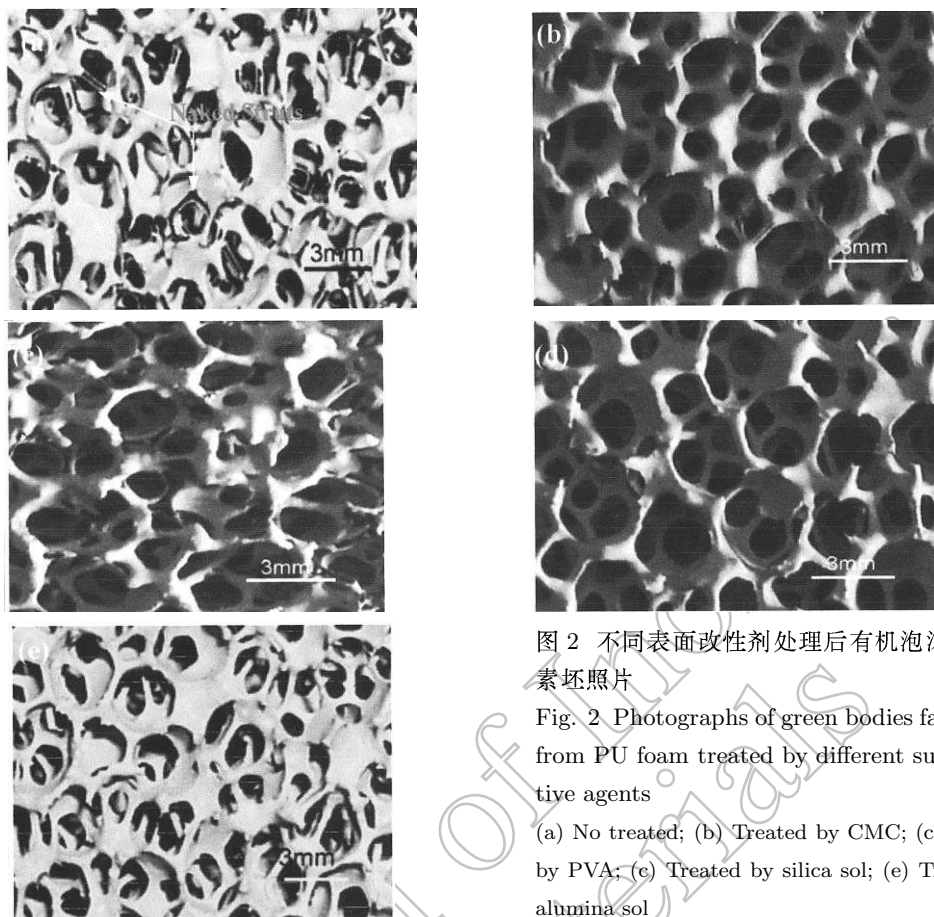


图 2 不同表面活性剂处理后有机泡沫挂浆后素坯照片

Fig. 2 Photographs of green bodies fabricated from PU foam treated by different surface active agents

(a) No treated; (b) Treated by CMC; (c) Treated by PVA; (d) Treated by silica sol; (e) Treated by alumina sol

表 1 不同表面活性剂处理的素坯孔筋直径和泡沫陶瓷的力学性能

Table 1 Diameters of struts of green bodies fabricated from PU foam treated by different surface active agents and mechanical properties of sintered foam ceramics

| Samples | Diameter of struts/mm | Flexural strength/MPa |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| No treated | 0.30 ± 0.07 | 0.18 |
| Treated by PVA | 0.29 ± 0.06 | 0.13 |
| Treated by alumina sol | 0.31 ± 0.06 | 0.18 |
| Treated by silica sol | 0.31 ± 0.05 | 0.62 |
| Treated by CMC | 0.37 ± 0.06 | 0.69 |

堵孔 (如图 1(d) 所示), 这种结构的形成部分阻碍了浆料进入泡沫的内部, 造成挂浆结构的不均匀, 较低的抗弯强度是这两种因素带来的直接结果. 采用两种溶胶处理后泡沫挂浆后形成的素坯孔筋尺寸基本相同, 与没有处理过的素坯比较, 挂浆量有一定的增加, 但幅度不

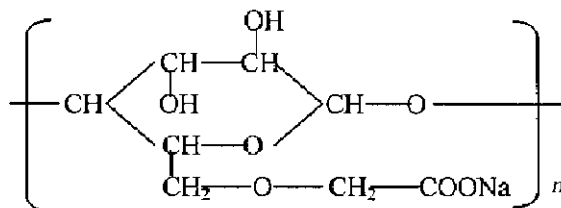
是很明显, 但是两者处理后的素坯烧结后形成的泡沫陶瓷的力学性能则有很大的差距, 形成这种结果的可能原因是浆料中存在一部分硅溶胶作为烧结助剂和粘结剂, 而残留在孔筋上的这部分氧化硅凝胶在烧结过程中起了促进作用, 从而改善了泡沫陶瓷的力学性能。

3.3 表面活性剂改善有机泡沫挂浆性能的机理

表面活性剂是由亲水基和憎水基两部分组成的化合物, 其最基础的作用之一是润湿作用^[5], 表面活性剂通过憎水基一端吸附在待润湿的有机表面, 形成了亲水基朝上的结构, 这样亲水基就可以与水基浆料很好的结合, 从而改善了有机表面和水基浆料的润湿性能, 根据润湿角公式

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (1)$$

表面活性剂的加入降低了固液两相之间的表面张力 γ_{SL} 和液气两相的表面张力 γ_{LA} , 而固气两相的表面张力 γ_{SA} 是不变的, 因此润湿角 θ 将变小, 从而改善了润湿性能。羧甲基纤维素 (CMC) 是一种常用的表面活性剂, 其分子式如下所示



CMC 是一种阴离子型表面活性剂, 其使用对溶液的 pH 值有要求, 当 $\text{pH} < 7$ 时, 羧酸基会与水中的氢离子生产羧酸, 从而失去表面活性, 当 $\text{pH} > 7$ 时, 其主要以阴离子 R-COO^- 形式存在^[6], 挂浆所使用的碳化硅浆料 pH 值通常在 10 左右 (pH 值在 10 左右时碳化硅的分散性能最好), 此时碳链端吸附在聚氨酯表面, 而亲水的羧酸基朝上, 可以与水基浆料很好的结合, 从而大大改善了水基浆料在有机表面的润湿性。羧甲基纤维素具有很强的亲水性, 其 H.L.B. (Hydrophile-Lipophile Balance) 值 > 12 , 而 H.L.B. > 12 是表面活性剂起润湿作用的区间^[7]. 通过 CMC 的表面活化作用, 极大地改善了水基浆料与有机泡沫表面的润湿性, 从而促进了挂浆性能的提高和力学性能的改善。

聚乙烯醇 (PVA) 也是一种常用的表面活性剂, 但其表面活化作用与很多因素有关, 主要影响因素是制备条件, PVA 是由聚醋酸乙烯 (PVAc) 醇解得到的, 一般醇解分为完全醇解和不完全醇解, 完全醇解得到的 PVA 是没有表面活性的, 而只有部分醇解才可以得到含有亲水性的羟基和憎水性的乙酰基的大分子链结构, 这种结构的 PVA 才具有表面活性, 而且乙酰基的多少和分布方式直接决定 PVA 的表面活性^[8], 通常通过 PVA 的改性来提高其表面活化作用, 研究中采用的 PVA124 与水基浆料的亲合性不是很强, 而且粘度较大, 容易形成有机泡沫的堵孔, 因此作为聚氨酯泡沫的表面活性剂并不是很合适。

采用两种溶胶来改性有机泡沫的表面, 主要是利用溶胶胶粒在有机泡沫表面吸附后凝固形成凝胶, 凝胶的存在增加了有机泡沫表面的粗糙度, 同时无机凝胶与水基浆料间的相容性更好, 结果显示, 利用溶胶来改善有机泡沫的挂浆性能, 可以解决涂覆的均匀性问题, 但涂覆量与 CMC 处理的样品还是有差距, 同时硅溶胶由于能够促进浆料的烧结, 总体效果要好于铝溶胶。

4 结论

1. 采用正确的表面活性剂处理聚氨酯有机泡沫是改善挂浆性能的有效手段, 研究中所选用的 4 种表面活性剂中, 效果从强到弱依次为羧甲基纤维素 (CMC)、硅溶胶、铝溶胶、聚乙烯醇 (PVA), 而聚乙烯醇 (PVA) 基本对挂浆性能改善没有帮助作用。

2. 羧甲基纤维素对有机泡沫的活化机理是: 在适当的 pH 值条件下, 形成了碳链与有机表面吸附结合, 而亲水的羧酸基朝上的结构, 从而大大改善了浆料与聚氨酯泡沫的润湿性。而采用溶胶改性表面的机理在于溶胶凝固与有机泡沫表面形成凝胶, 增大表面粗糙度, 同时无机溶胶与水基浆料具有更好的相容性。

参考文献

- [1] Washbourne C. Catalyst carriers. U.S. pat., 3972834. 1976-8-3.
- [2] Blome J. Molten Metal Filter. U.S. pat., 4265659. 1981-5-5.
- [3] Hargus p, Mula J, Redden M. Process for forming a ceramic foam. U.S. pat., 4866011. 1989-9-12.
- [4] Ravault F E G. Producing of porous ceramic materials. U.S. pat., 4004933. 1977-1-25.
- [5] 戚文彬. 表面活性剂与分析化学. 北京: 中国计量出版社, 1986. 1-4.
- [6] 姜兆华, 孙德智, 邵光杰等. 应用表面化学与技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000. 186-210.
- [7] 矶田孝一, 藤本武彦. 表面活性剂. 北京: 轻工业出版社, 1973. 103-107.
- [8] 王长法, 陈领花, 王凯等 (WANG Chang-Fa, *et al*). 高分子通报 (Polymer Bulletin), 1990, 4: 193-197.

Effect of Surface Treating of PU Foam on Coating Properties for Silicon Carbide Ceramic Foam

LIU Yan, HUANG Zheng-Ren, DONG Shao-Ming, JIANG Dong-Liang

(Structural Ceramics Engineering Center of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Polyurethane sponges were treated by different surface active agents in order to improve coating properties when ceramic foams were prepared by polymeric sponge process. A more reasonable method, in which coating properties were evaluated through measuring the size of struts of green bodies and uniformity of slurry distribution in the struts of green bodies, was employed. Experimental results showed that among the four surface active agents, the effect of carboxymethyl cellulose(CMC) on promoting coating properties was the best, and the polyvinylalcohol (PVA)'s effect was the worst. The mechanism of CMC to improve coating properties lies in the structure formed in the condition of $\text{pH} > 7$, in which its hydrophobic groups combine with PU sponge and its hydrophilic groups combine with aqueous slurry. This structure promotes greatly wetting ability between PU sponge and slurry.

Key words surface treating; coating properties; silicon carbide ceramic foam; size of struts