

文章编号: 1000-324X(2005)01-0083-07

## 凝胶注模成型延迟固化研究

戴春雷, 杨金龙, 黄 勇

(清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 凝胶注模成型工艺中, 为了延长操作时间, 通常希望陶瓷浆料能延迟固化, 即延长浆料的聚合诱导期. 传统的方法是通过调节催化剂、引发剂的用量以及控制浆料的温度来实现这一目的. 本文研究了其它各种延长诱导期的方法, 包括改变浆料 pH 值、增加浆料中离子强度、加入阻聚剂等. 研究发现, 浆料中离子强度较高会使固化延迟; 浆料 pH 值偏酸或偏碱, 诱导期会急剧增加; 加入适当的阻聚剂在不同温度下都可以使浆料延迟固化.

**关 键 词:** 凝胶注模成型; 诱导期; 离子强度; 阻聚剂

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

凝胶注模成型技术是美国橡树岭国家实验室在 20 世纪 90 年代初首先发明的一种新的胶态快速成型工艺<sup>[1,2]</sup>. 它首先将陶瓷粉料分散于有机单体和交联剂的水溶液中制备出低粘度、高固相体积分数的浓悬浮体, 然后加入引发剂和催化剂, 利用有机单体的交联反应, 将陶瓷粉料颗粒原位凝固在高分子弹性体中. 利用该成型工艺能近净尺寸成型复杂形状陶瓷部件, 得到均匀性好、强度高、烧结性能优异的陶瓷坯体, 并且操作简单, 坯体中有机物含量低. 目前, 凝胶注模成型技术已广泛地应用于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等氧化物或非氧化物的精密陶瓷体系<sup>[3,4]</sup>.

在凝胶注模成型工艺中, 为了保证浆料在注模之前不发生固化, 必须控制浆料的固化过程, 使固化延迟, 即适当延迟浆料的聚合诱导期. 在诱导期内陶瓷浆料的流变特性基本保持不变, 所以诱导期的长短决定了工艺操作允许的时间. 影响聚合诱导期长短的因素很多, 已有文献讨论了催化剂、引发剂用量以及浆料的温度对诱导期的影响<sup>[5]</sup>. 但催化剂、引发剂加入量过少或是浆料温度过低容易导致浆料固化不均匀, 影响成型坯体的质量. 本文研究了其它各种延迟固化的方法, 包括改变浆料 pH 值、增加浆料中离子强度、加入阻聚剂等, 并探讨了它们的影响规律及作用机制.

### 2 实验

#### 2.1 实验原料

选用河南鑫源公司的氧化铝粉, 体积平均粒径为  $3\mu\text{m}$ . 有机单体为丙烯酰胺 (AM), 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

收稿日期: 2003-12-1, 收到修改稿日期: 2004-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50232010); 863 项目 (2001AA337060)

作者简介: 戴春雷 (1979-), 男, 硕士研究生. E-mail: daichunlei97@mails.tsinghua.edu.cn

$N,N,N',N'$ -四甲基乙二胺 (TEMED), 分散剂为柠檬酸铵. 其它化学试剂包括氯化钾、硫酸、氢氧化钠、硫酸铜、对苯二酚、邻苯二酚、酚噻嗪等, 以上所有试剂均为化学纯.

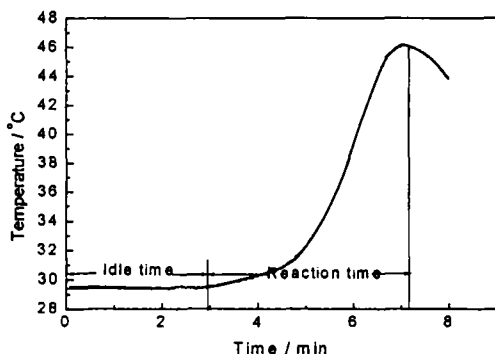


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浆料固化过程中体系温度变化

Fig. 1 Temperature changes of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slurry vs polymerization times

## 2.2 实验方法

预混液由适量单体丙烯酰胺、交联剂  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺溶解于去离子水中配置. 引发剂为 5wt% 的过硫酸铵水溶液. 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉料加入预混液中球磨, 用柠檬酸铵作分散剂, 配制成 50vol% 的浆料. 把一定量的预混液或陶瓷浆料加入容器, 再将容器置于恒温水浴中, 待其温度达到恒温水温度后, 加入催化剂、引发剂, 使其聚合. 同时, 利用温度探头测试固化过程中体系的温度变化, 通过计算机实时采集数据并分析处理, 得到反应过程的温度-时间曲线, 如图 1 所示.

由于丙烯酰胺的聚合反应是一放热反应, 其聚合热为  $82.8\text{kJ/mol}$ , 因此我们可以通过测定体系温度的变化来确定聚合过程. 若忽略浆料与恒温水间的热传导, 则可以计算出转化率随时间的变化. 通常定义从引发剂、催化剂加入到体系温度开始上升的时间为诱导期, 从体系温度开始升高到体系温度开始下降的时间为反应期.

恒温水箱采用宁波市海曙天恒仪器厂的 SC-15 数控超级恒温水槽, 控温精度为  $0.1^\circ\text{C}$ . 温度探头采用上海任氏电子有限公司的 MODEL6171 测试器, 测温精度为  $0.1^\circ\text{C}$ , 测温范围为  $-5\sim 125^\circ\text{C}$ . 计算机数据自动采集系统采用自制的凝胶点测试装置<sup>[6]</sup>.

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 聚合诱导期及其影响因素

诱导期又称为聚合诱导期, 它产生的原因是引发剂分解产生的初级自由基主要和浆料中的阻聚物质发生反应, 不能引发单体聚合, 导致聚合速率为零. 诱导期过后, 阻聚杂质耗尽, 单体开始正常聚合. 诱导期的长短取决于自由基的生成速率和阻聚剂的浓度. 在陶瓷浆料中, 最主要的阻聚物质是溶解在水中的氧气. 在常温下, 它的阻聚效率非常高, 是产生诱导期的主要原因. 氧气在水中的溶解度在常温下变化不大, 基本可视为定值. 而影响自由基生成速率的因素很多, 包括引发剂、催化剂的浓度以及浆料的温度等. 丘坤元等得出丙烯酰胺 (AM) 水溶液均相聚合时聚合反应速度与催化剂、引发剂添加量的关系<sup>[7]</sup>:

$$R_i = K[\text{KPS}]^{0.40}[\text{TEMED}]^{0.19}[\text{AM}]^{1.0} \quad (1)$$

其中,  $R_i$  为聚合速率,  $K$  为聚合速率常数,  $[\text{KPS}]$  为引发剂过硫酸钾的浓度,  $[\text{TEMED}]$  为催化剂  $N,N,N',N'$ -四甲基乙二胺的浓度. 向军辉等曾研究过温度、引发剂、催化剂对凝胶注模成型浆料固化过程的影响, 得出了类似的结论: 聚合过程随温度升高和催化剂、引发剂用量增加而加快<sup>[5]</sup>. 所以, 要使得陶瓷浆料延迟固化, 延长聚合诱导期, 可以控制催化剂、引发剂的用量并降低浆料的温度.

### 3.2 浆料 pH 值

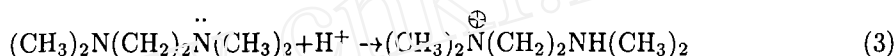
陶瓷浆料的 pH 值能显著影响聚合引发速率. 在以往的研究中, 对 pH 值影响的讨论通

常是基于过硫酸盐热分解的. 对于过硫酸盐热分解, 当  $\text{pH} > 3$  时,  $\text{pH}$  对分解速率常数  $k_d$  的影响不大; 当  $\text{pH} < 3$  时,  $k_d$  则随  $\text{pH}$  降低而迅速升高. 总的反应可以看作无酸催化的分解反应和氢离子一级催化反应两部分组成:

$$k_d = k_1 + k_2[\text{H}^+] \quad (2)$$

式中  $k_1$  相当于无酸催化时的分解速率常数,  $k_2$  则是酸催化分解速率常数.

然而一般不采用过硫酸盐热分解引发, 而采用过硫酸盐氧化还原引发, 最常用的是过硫酸铵-四甲基乙二胺引发体系. 因此,  $\text{pH}$  值对自由基生成速率的影响与上述分析的有所不同. 利用硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 和氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 调节预混液的  $\text{pH}$  值, 得到聚合诱导期与预混液  $\text{pH}$  值的关系如图 2 所示. 从图中可以看出: 在中性值附近, 当  $4 < \text{pH} < 9$ ,  $\text{pH}$  值对聚合诱导期的影响很小; 当  $\text{pH} > 9$ , 碱性越强, 反应进行得越慢, 诱导期和反应期都相应增长; 当  $\text{pH} < 4$ , 氢离子对引发剂分解起加速作用, 但当其浓度超过一定值, 如图所示当  $\text{pH} < 1.7$  时,  $[\text{H}^+]$  的增加反而使得引发剂分解速率迅速变慢, 诱导期急剧变长. 进一步提高浆料的酸性, 浆料就不能聚合了. 这主要是因为四甲基乙二胺上的氮原子有未共电子对, 能接受质子, 因此具有碱性, 当环境酸性过强时, 四甲基乙二胺会与氢离子反应, 不能再和过硫酸铵发生氧化还原反应:



而过硫酸铵在常温下不能自发分解产生自由基, 所以当酸性很强时, 陶瓷浆料的聚合诱导期会急剧变长, 直至不能聚合.

因此, 可以通过调节浆料的  $\text{pH}$  值到酸性或碱性来延长聚合诱导期. 但是,  $\text{pH}$  值对陶瓷浆料的流变特性有很大影响, 在粉料的等电点附近, 浆料很难稳定. 所以对于某一种粉料而言,  $\text{pH}$  值的调节范围是有限的, 只能作为延长诱导期的辅助手段.

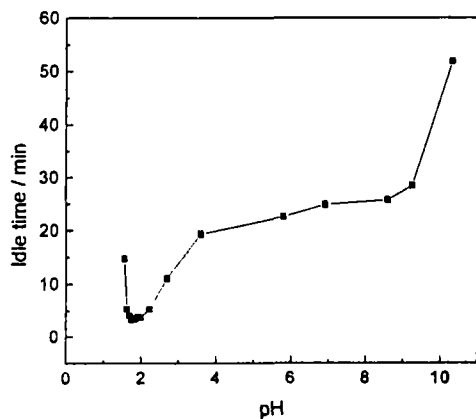


图 2  $\text{pH}$  值对聚合诱导期的影响  
Fig. 2 Influence of  $\text{pH}$  on idle time of acrylamide polymerization

### 3.3 离子强度

通常陶瓷粉体都含有不同程度的可溶性杂质离子, 其中还原性离子, 如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ , 与引发剂发生氧化还原反应, 会显著加速引发剂的分解, 缩短聚合诱导期. 而  $\text{Cu}^{2+}$  等高价离子, 则会对聚合反应起到阻聚作用, 延长诱导期<sup>[8]</sup>. 研究发现, 其它不参与反应的离子当

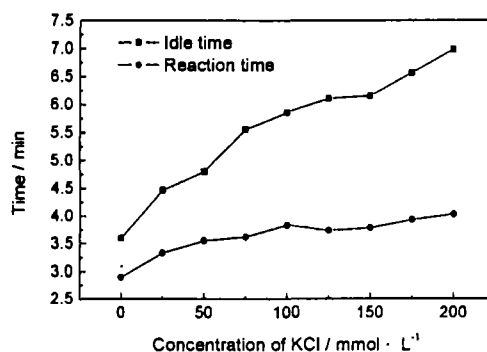


图 3 离子强度对固化过程的影响  
Fig. 3 Influence of ionic strength on polymerization process

离子强度较大时,对聚合反应的诱导期也有一定的影响.由于 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 均不参与反应,我们研究了聚合反应随氯化钾加入量的变化(图3).从实验结果可以看出,随着离子强度的增加,聚合反应的诱导期和反应期都随之延长.

这主要是由“笼壁效应”引起的.引发剂过硫酸铵与催化剂 $N,N,N',N'$ -四甲基乙二胺反应生成多个初级自由基,这些初级自由基处于溶剂分子和杂质离子的包围中,像处在笼子中一样.初级自由基必须扩散出笼子,才能引发单体.而随着离子强度增加,自由基周围的电荷密度随之增加,对其扩散的限制也相应增强,这就使得初级自由基会进行“一级再结合”,来不及引发单体前就可能先发生偶合反应生成稳定物质,导致引发效率 $f$ 降低,使得聚合反应的诱导期和反应期都随浆料中离子强度增加而相应延长.

当使用离子型分散剂,如柠檬酸铵时,由于分散剂的加入量较大,也会使浆料的离子强度大幅度提高.柠檬酸铵的加入量越大,浆料的聚合诱导期就越长.所以加入适量分散剂,既可以改善浆料的流变特性,又可以使得固化延迟.

### 3.4 阻聚剂

有些物质能与初级自由基或链自由基作用,形成非自由基物质,或形成活性很低,不足以引发的增长的稳定自由基,致使聚合反应停止或减慢,这类物质称为抑制剂或阻聚剂.阻聚剂种类很多,可分为有机和无机两类.无机阻聚剂包括分子氧、三氯化铁、三氯化钛、硫酸铜、亚硝酸钠等.有机阻聚剂根据取代基团的不同,又可分为醌类、多元酚类、芳胺类、硝基化合物、亚硝基化合物、有机硫化合物等.

在浆料中加入适当的阻聚剂,可以有效地延长聚合诱导期,使固化延迟.凝胶注模成型中,球磨、加入催化剂、引发剂、抽真空等步骤通常是在室温下进行的,固化温度一般为 $60\sim 80^\circ\text{C}$ .而不同的阻聚剂在不同温度下阻聚效率并不相同,因此我们需要在不影响丙烯酸酯最终聚合度的前提下,研究不同温度下丙烯酸酯聚合有效的阻聚剂.

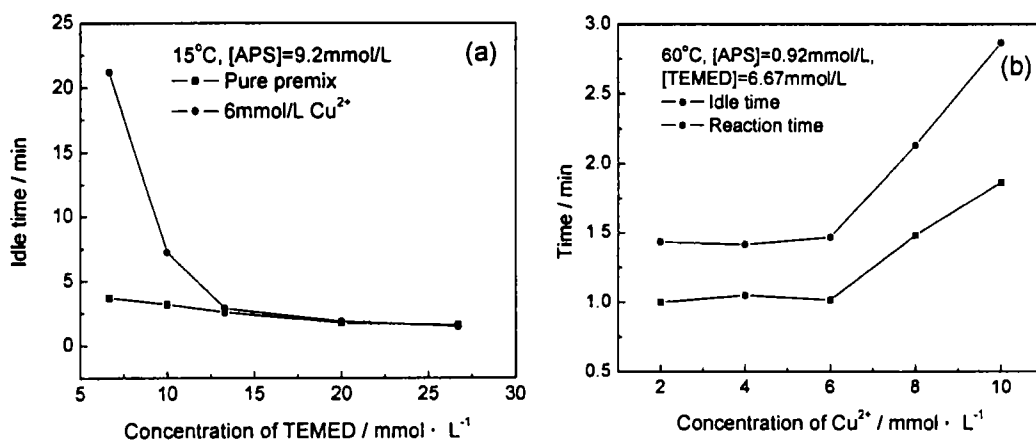


图 4 不同温度下  $\text{Cu}^{2+}$  对丙烯酸酯聚合体系的阻聚效果

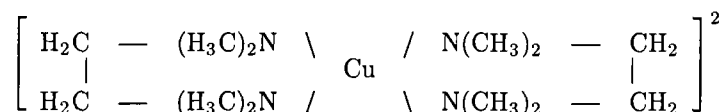
Fig. 4 Inhibit effect of copper(II) ions on acrylamide polymerization under different temperatures

#### 3.4.1 低温阻聚剂

低温阻聚剂是指在低温下阻聚效果好而高温下阻聚效果差的阻聚剂.试验研究发现,对于过硫酸铵四甲基乙二胺引发的丙烯酸酯聚合,  $\text{Cu}^{2+}$  是较为理想的低温阻聚剂.  $\text{Cu}^{2+}$  在低温下具有良好的阻聚效果,但其阻聚能力和催化剂四甲基乙二胺的加入量密切相关.从图

4(a) 可以看出, 加入的四甲基乙二胺越多,  $\text{Cu}^{2+}$  的阻聚效果就越差; 当  $[\text{TEMED}]/[\text{Cu}^{2+}] > 2$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的阻聚能力就基本可以忽略了. 如图 4(a) 所示, 引发剂浓度为 9.2mmol/L, 加入 6mmol/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 当催化剂浓度为 6.7mmol/L 时聚合诱导期从 4min 延长到 21min, 而催化剂浓度大于 13mmol/L 后聚合诱导期就基本保持不变了. 在高温 (60°C) 下,  $\text{Cu}^{2+}$  对丙烯酰胺聚合的阻聚能力就差很多. 从图 4(b) 可以看出,  $[\text{Cu}^{2+}]$  提高到 10mmol/L, 聚合诱导期仅从 1min 延长到 1.5min.

这是因为  $\text{Cu}^{2+}$  一方面和自由基起电子转移反应, 直接消耗自由基; 另一方面, 催化剂  $N, N, N', N'$ -四甲基乙二胺是双齿配位体, 它能和  $\text{Cu}^{2+}$  反应生成  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_2]^{2+}$ :



该分子中的五元环增加了配合物的稳定性, 使之比单齿配体的配合物更稳定. 低温下加入少量的催化剂四甲基乙二胺, 由于主要和  $\text{Cu}^{2+}$  螯合形成配合物, 使得催化剂反应活性降低, 所以体系固化大幅度延迟. 而高温下该配合物稳定性下降, 因此  $\text{Cu}^{2+}$  在高温下的阻聚能力要差很多.

对于过硫酸铵-四甲基乙二胺引发的丙烯酰胺聚合体系,  $\text{Cu}^{2+}$  是比较理想的低温阻聚剂. 适当调节催化剂、引发剂的加入量后, 它可以使浆料在低温下的诱导期大幅度延长, 而高温下的诱导期基本不变. 但它给体系引入了无法在后续工艺中消除的杂质, 在一些对成分要求很严格的场合不能应用.

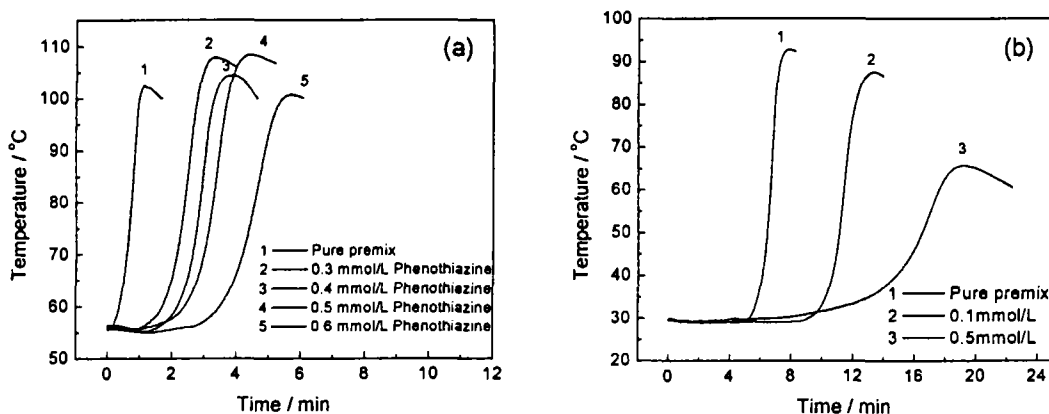


图 5 不同温度下吩噻嗪对丙烯酰胺聚合体系的阻聚效果

Fig. 5 Inhibit effect of phenothiazine on acrylamide polymerization under different temperatures

### 3.4.2 高温阻聚剂

高温阻聚剂是指在高温下阻聚效果好而低温下阻聚效果差的阻聚剂, 主要是各种有机阻聚剂. 有机阻聚剂的优点是可以在排胶或烧结阶段将其去除, 不会在陶瓷中留下杂质. 试验研究发现, 吩噻嗪是其中比较有效的一种 (图 5). 与  $\text{Cu}^{2+}$  的阻聚能力相反, 吩噻嗪在高温下的阻聚效果好, 能很有效地延长诱导期, 同时又不影响体系的聚合度. 加入 0.6mmol/L 的吩噻嗪, 可以将体系的聚合诱导期从 10s 延长至 3min, 聚合速率仅略有下降, 但固化度保持不变. 在常温下, 吩噻嗪的阻聚能力较差, 加入更多的吩噻嗪虽然能延长诱导期, 但会导

致体系的聚合度下降, 这样会使得陶瓷坯体的强度下降, 不利于坯体的脱模.

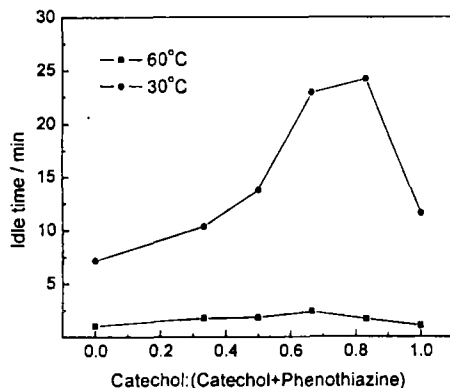


图 6 不同配比的吩噻嗪-邻苯二酚对丙烯酰胺聚合体系的阻聚效果

Fig. 6 Inhibit effect of different mixture ratio of phenothiazine and catechol on acrylamide polymerization

竞争, 链自由基有所增长, 体系开始聚合. 当最后微量阻聚剂耗尽, 体系恢复正常聚合, 聚合速率略有下降, 但变化不大.

### 3.4.3 通用阻聚剂

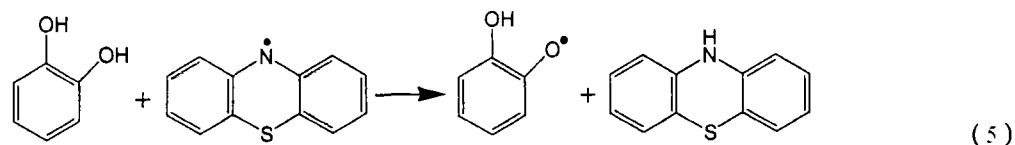
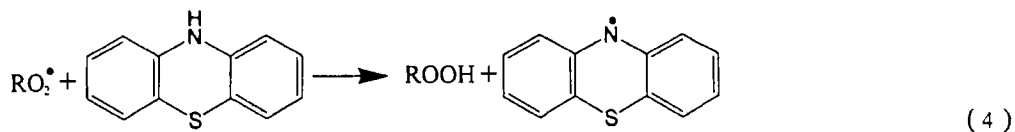
通用阻聚剂是指在低温和高温下都有良好阻聚效果的阻聚剂. 研究发现, 采用吩噻嗪-邻苯二酚复合阻聚在 Gelcasting 工艺的整个使用温度段都具有较为理想的效果. 不同配比的吩噻嗪-邻苯二酚的阻聚效果如图 6 所示. 从实验结果可以看出, 当吩噻嗪和邻苯二酚单独使用时, 它们的阻聚效果都不是太好, 而当吩噻嗪与邻苯二酚的配比在 1:2~1:5 之间时, 聚合体系的诱导期显著延长, 阻聚效果非常明显.

1:5 的吩噻嗪-邻苯二酚复合阻聚体系的阻聚效果如表 1 所示. 可以看出, 该复合阻聚体系能明显地延长体系的聚合诱导期. 诱导期间, 阻聚剂浓度较大, 聚合速率可以忽略不计, 诱导期长短与阻聚剂用量基本成正比. 等到阻聚剂浓度显著降低以后, 聚合反应与阻聚剂的消耗相互竞争,

表 1 吩噻嗪-邻苯二酚的阻聚效果

Table 1 Inhibit effect of phenothiazine-catechol on acrylamide polymerization 60°C, [APS]=2.76mmol/L, [TEMED]=40mmol/L

Serial number	Temperature/°C	Phenothiazine/mmol·L <sup>-1</sup>	Catechol/mmol·L <sup>-1</sup>	Idle time $\tau$ /min
1	30	0	0	2.6
2	30	0.025	0.125	5.8
3	30	0.05	0.25	7.2
4	60	0	0	0.5
5	60	0.025	0.125	1.2
6	60	0.05	0.25	1.8



这种复合阻聚的增强效果是由于阻聚剂之间的相互作用产生的. 吩噻嗪同  $\text{RO}_2^\bullet$  反应生

成吩噻嗪自由基, 后者随即夺取邻苯二酚上的氢而重新转变为吩噻嗪. 这样邻苯二酚生成半醌型或醌型, 而吩噻嗪一直不消耗, 从而提高了阻聚效果.

#### 4 结论

凝胶注模成型中, 除了可以控制催化剂、引发剂的用量并降低浆料的温度来使固化延迟外, 还可以利用其它手段延长聚合诱导期:

1. 调节浆料到偏酸性或碱性, 诱导期都会相应延长, 酸性过强会使聚合反应不能进行.
2. 除了  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等能参与反应的离子外, 一般地, 离子强度越大, 聚合诱导期和反应期越长, 加入离子型分散剂具有类似的效果.
3. 加入阻聚剂可以很好的延迟固化, 同时不影响坯体强度. 在不同温度区间应使用不同的阻聚剂.  $\text{Cu}^{2+}$  在低温下阻聚效果良好, 吩噻嗪在高温下阻聚效果良好, 而 1:2~1:5 的吩噻嗪 - 邻苯二酚在凝胶注模的整个温度区间都能有效地使陶瓷浆料延迟固化.

#### 参考文献

- [1] Omatete O O, Janney M A, Streklow R A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, **70** (10): 1641-1649
- [2] Young A C, Omatete O O. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (3): 612-618.
- [3] Maria J P, Kiggans J O, Tiegs T W, et al. *Ceramic Engineer Science Proceeding*, 1995. 1071-1075.
- [4] Ma Ligu, Yang Jinlong, Zhao Lei, et al. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2002, **22** (13), 2291-2296.
- [5] 向军辉, 黄 勇, 谢志鹏, 等 (XIANG Jun-Hui, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (6): 1101-1107.
- [6] 马利国, 黄 勇, 杨金龙, 等. 成都大学学报, 2002, **21** (2): 5-10.
- [7] 丘坤元, 郭秋新, 马 静, 等. 高分子学报, 1988, (2): 95-100.
- [8] Zhao Lei, Yang Jinlong, Ma Ligu, et al. *Materials Letters*, 2002, **56** (6): 990-994.

## Investigation on Delay Solidification for Gelcasting

DAI Chun-Lei, Yang Jin-Long, HUANG Yong

(Department of Materials Science & Engineering, State Key Lab of New Ceramics & Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In order to get enough operating time in gelcasting processing, we hope ceramic slurry delay solidification. Idle time commonly is postponed by decreasing slurry temperature and the amount of initiator and catalyst. In this paper, other ways were studied. The heat evolution of the slurry was measured to characterize the polymerization process. Results show that increasing ionic strength can delay polymerization reaction. Idle time is shortened when pH of slurry decreased but mounted up rapidly when pH of slurry is under 1.7. Various inhibitors have different inhibit effect on polymerization under different temperatures. Composite inhibitor of phenothiazine and catechol can delay solidification of ceramic slurry effectively under 20~60°C.

**Key words** gelcasting; idle time; ionic strength; inhibitor