

# اثر پلی الکترولیت‌های پلی متاکریلیک اسید بر پایداری سامانه‌های تعلیقی آلومینایی

Effect of Poly(methacrylic acid) Polyelectrolytes on Stability of Alumina Suspension Systems

ابوالفضل براتی، مهرداد کوکبی<sup>\*</sup>، علی اکبر بابالو

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، بخش مهندسی شیمی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۱۱۱

دریافت: ۸۰/۱۲/۲۲، پذیرش: ۸۱/۳/۲۰

## چکیده

برای تولید قطعه خام سرامیکی با ریزساختار مطلوب و چگالی بیشتر آنچه اهمیت دارد وجود تعلیقی پایدار با بیشترین میزان بارگذاری سرامیک است که در عین حال گرانیوی مناسب برای جاری شدن و قالب‌گیری را داشته باشد. در این پژوهش، پایداری سامانه‌های تعلیقی آبی  $\alpha$ -آلومینایی در مجاورت نمکهای  $\text{Na}^+$  و  $\text{NH}_4^+$  پلی متاکریلیک اسید به عنوان پلی الکترولیت بررسی شد و درباره اثر پارامترهای مختلفی نظیر مقدار پلی الکترولیت اضافه شده به تعلیق، میزان بارگذاری پودر سرامیک، مقدار شتابدهنده فرایند پلیمر شدن در سیستم قالب‌گیری ژل یعنی TEMED ( $\text{N,N,N,N}$ -تترامیل اتیلن دی آمین) و مدت زمان استفاده از نکان‌دهنده فراصونی بر پایداری تعلیقهای آلومینایی مطالعه شد. مقدار بهینه از پلی متاکریلیک اسید (هر دو نمک آن) برای رسیدن به حداکثر پایداری و حداقل گرانیوی معین شد که برای هر دو نمک مقداری برابر با ۰.۳ میلی‌لیتر به ازای ۱۰۰ گرم پودر خشک است. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که افزایش بارگذاری پودر سرامیک در تعلیق باعث افزایش گرانیوی تعلیق صرفاً در سرعتهای برش پایین می‌شود. مقدار بحرانی TEMED اضافه شده به تعلیق برای پلی الکترولیت ۰.۳ میلی‌لیتر به ازای ۱۰۰ گرم پودر خشک است. بالای این مقدار pH، گرانیوی تعلیق سرعت افزایش می‌یابد. مدت زمان استفاده از نکان‌دهنده فراصونی به منظور افزایش پراکندگی پودر در تعلیق محدودیت دارد و بالاتر از این حد، گرانیوی تعلیق با شیب ثابتی افزایش می‌یابد (۱.۴۷ mPa). با استفاده از نتایج حاصل، تعلیق سیالی با بارگذاری ۵۳ درصد حجمی (بیشتر از ۸۰ درصد وزنی) از پودر آلومینا تهیه شد که برای تهیه قطعه به روش قالب‌گیری ژل مورد استفاده قرار گرفت. عکسهای برداشت شده به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی خوبی اثر پلی الکترولیت را در افزایش چگالی قطعه خام و همگن سازی ساختار آن در مقایسه با تعلیقهایی که در آنها از پلی الکترولیت استفاده نشده است، نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: تعلیق، پایداری،  $\alpha$ -آلومینا، پلی الکترولیت، قالب‌گیری ژل

**Key Words:** suspension, stability,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , polyelectrolyte, gel casting

## مقدمه

روز افزونی یافته است. قالب‌گیری دوغابی [۱]، قالب‌گیری نواری [۲] و همچنین قالب‌گیری ژل [۳] روشهای کاملاً شناخته شده‌ای هستند که در آنها تعلیق سرامیکی به صورت قطعه خام مناسب برای تف‌جوشی در

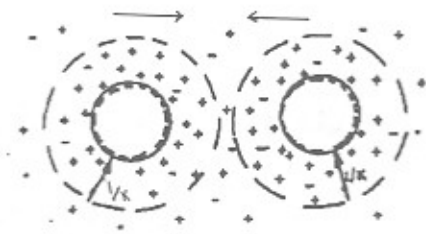
تهیه و تولید قطعات خام سرامیکی از تعلیقهای گرانیوی بالا در صد بالای بارگذاری پودر سرامیک) در فرایندهای شکل‌دهی سرامیکها توسعه

\* مسئول مکاتبات: پیام نگار: mehru@modares.ac.ir

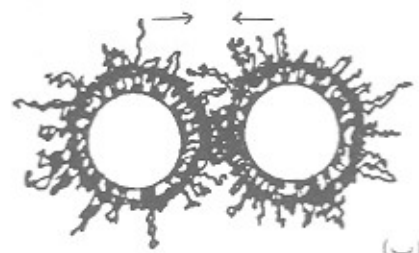
رسیدن به درصدهای بالای بارگذاری سرامیک بین ۵۰ تا ۶۰ درصد حجمی (۸۰ تا ۹۰ درصد وزنی) لازم است تا ذرات پودر بطور کامل در حلال پراکنده و پایدار شوند. ذرات ریز پودر که در محدوده کلوییدی هستند (حدود ۱ میکرومتر) معمولاً در اثر نیروهای جاذبه قوی وان دروالسی سرعت به یکدیگر  $SD$  می‌رسند و تشکیل یخته با توده رسوب می‌کنند. برای جلوگیری از تجمع ذرات در کنار هم و چسبیدن آنها به یکدیگر، نیروی دافعه‌ای روی سطح ذرات پودر بوجود می‌آورند. این نیروی دافعه ممکن است بین بارهای الکتروستاتیکی ایجاد شده روی سطح ذرات رخ دهد (که به عنوان پایداری الکتروستاتیکی معروف است)، یا از طریق جذب مولکولهای خنثای پلیمر روی سطح ذرات بوجود آید (پایداری فضایی) یا مجموعه‌ای از این دو نوع پایداری باشد (پایداری الکتروفضایی). اساس هر کدام از این فناوریها در شکل ۱ الف تا ج نمایش داده شده است [۵-۷].

در پایداری الکتروستاتیکی، تعداد بارهای روی سطح، تعیین کننده نیروی دافعه بین ذرات و پایداری تعلیق است. اطلاعات درباره تعداد و علامت بارهای سطحی به کمک معیار الکتروستاتیکی ذره در نزدیکی سطح آن قابل دستیابی است. این معیار از راه اندازه‌گیری حرکت ذرات باردار در میدان الکتریکی و میزان پتانسیل الکتریکی نزدیک سطح ذرات، پتانسیل زتا (Zeta-Potential) بدست می‌آید [۸]. در ذرات اکسیدی (مانند آلومینا) یا ذرات غیر اکسیدی که پوشش اکسیدی روی آنها ایجاد شده است، شیوه باردار شدن بیشتر از طریق جذب یون از محلول و تشکیل لایه دوتایی الکتریکی (با بارهای مخالف هم) روی سطح ذره انجام می‌شود. در مقادیر pH کم، جذب سطحی یونهای  $H^+$ ، سطحی مثبت را روی ذره تولید می‌کند، در صورتی که در pHهای بالا، جذب  $OH^-$  روی سطح باعث منفی شدن سطح ذره می‌شود [۹]. در pH معینی جذب سطحی یونهای  $H^+$  با  $OH^-$  همتراز شده، سطح ذره خنثی می‌گردد. این نقطه را نقطه همبار (Isoelectric Point) تعلیق می‌نامند. نقطه همبار برای پودر  $\alpha$ -آلومینا بین pH ۹ تا ۱۰ است [۱۰]. در حلالهای غیرقطبی، پایداری فضایی به کمک زنجیرهای پلیمری چسبیده یا جذب شده روی سطح ذرات کلوییدی بدون بار بدست می‌آید. پلیمر جذب سطحی شده انواع شکل‌های فضایی را در حلال ایجاد کرده، با ممانعت فضایی که ایجاد می‌کند از نزدیک شدن ذرات به هم جلوگیری به عمل می‌آورد [۶].

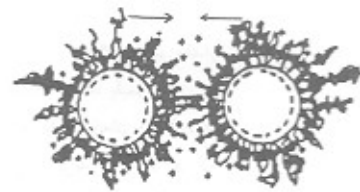
به علاوه، تعلیقها می‌توانند به وسیله دافعه الکتروفضایی پایدار شوند. این نوع دافعه، ترکیبی از دافعه الکتروستاتیکی و فضایی است که به ۳ صورت زیر می‌تواند ایجاد گردد: (۱) ذرات باردار و مولکولهای پلیمری خنثی، (۲) ذرات خنثی و مولکولهای پلیمری



(الف)



(ب)



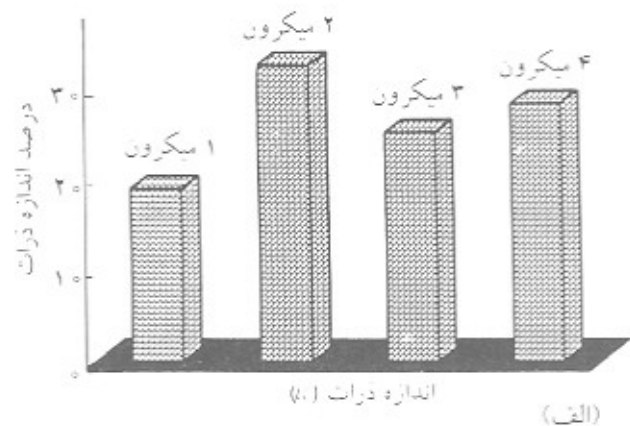
(ج)

شکل ۱- انواع پایداری: (الف) پایداری الکتروستاتیکی، (ب) پایداری فضایی و (ج) پایداری الکتروفضایی.

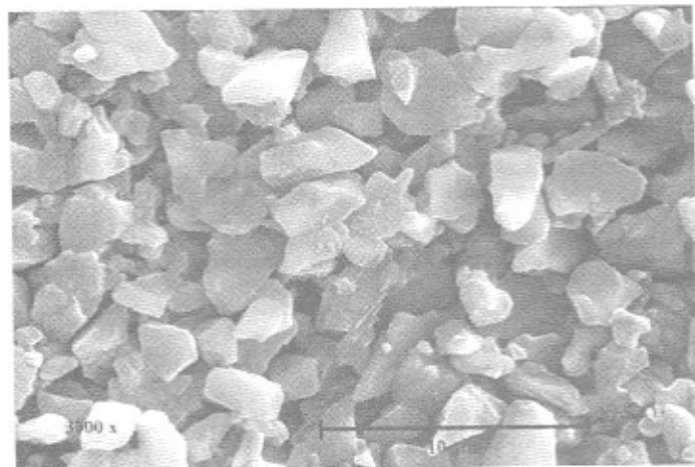
می‌آید. در تولید سرامیکهای ساختاری (Structural Ceramics) ریزساختار قطعه پس از تف‌جوشی و همچنین مقاومت مکانیکی آن بستگی زیادی به ریزساختار قطعه خام و همگن بودن آن دارد. در مقایسه با روشهایی که از پودر به صورت خشک یا نیمه خشک در تهیه قطعات استفاده می‌شود، در روشهای مبتنی بر فالبریزی تعلیق قطعات خام همگنتری ایجاد می‌شود [۴].

برای تولید قطعه خام با ریزساختار مطلوب و چگالی بیشتر آنچه اهمیت دارد وجود تعلیقی پایدار با بیشترین میزان بارگذاری سرامیک است که در عین حال گرانی مناسب برای جاری شدن و فالبریزی را داشته باشد. چون رئولوژی تعلیقها بستگی زیادی به درصد حجمی پودر در تعلیق و نیروهای بین ذره‌ای پودر دارد، برای

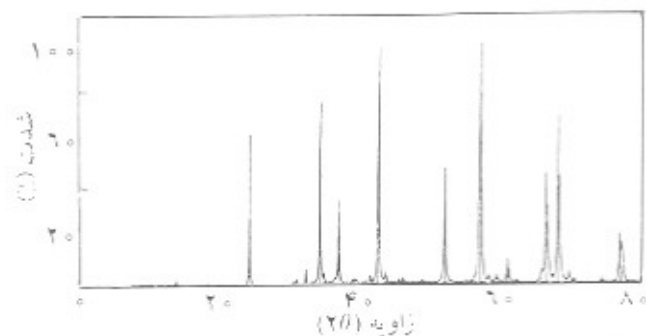
پلی الکترولیتهای معروفند، [۱۱]. چون بیشتر پلی الکترولیتهایی که مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای گروههای عاملی کربوکسیل اسیدی یا نمکی اند، بنابراین شرایط حلال مانند pH و دما روی کسر جزئی گروههای عاملی که یون شده‌اند (COO<sup>-</sup>) و آنهایی که تفکیک نشده‌اند (COO<sup>-</sup>X<sup>+</sup>) اثر قابل توجهی می‌گذارد. آنچه در گروههای عاملی زنجیرهای پلیمری بیشتر یون شوند، میزان بار منفی روی زنجیر افزایش می‌یابد و ذرات همدیگر را با قدرت بیشتری دفع می‌کنند. برای پلی الکترولیت پلی متاکریلیک اسید در pH بالاتر از ۱۰، گروههای عاملی تقریباً همگی بطور کامل یون می‌شوند [۴].



در سالهای اخیر مطالعات گسترده‌ای روی پلی الکترولیتهای و اثر آنها بر پایداری تعلیقهای سرامیکی مختلف انجام شده است. سزارانو و همکارانش در سال ۱۹۸۸ طی دو مقاله‌ای که ارائه دادند اثر نمک Na<sup>+</sup> پلی متاکریلیک اسید را بر پایداری سامانه‌های تعلیقی α - آلومینایی مورد بررسی قرار دادند. آنها اثر pH و قدرت یونی محلول را بر یون شدن زنجیرهای پلی الکترولیت مطالعه و اثر جرم مولکولی زنجیرهای پلیمری بر پایداری تعلیقهای آلومینایی را ارزیابی کردند، [۱۰، ۱۴]. در سال ۱۹۹۵، وی و همکارانش اثر نمک NH<sub>4</sub><sup>+</sup> پلی متاکریلیک اسید را بر پایداری دو نوع پودر α - آلومینایی با توزیع و اندازه ذرات متفاوت بررسی کردند، آنها اثر میزان بارگذاری پودر سرامیک، pH و غلظت پلی الکترولیت در تعلیق را مورد مطالعه قرار دادند [۱۵]. در سال ۱۹۹۶، چارتیرو همکارانش اثر همزدن و آسیاب کردن (آسیاب گلوله‌ای نر) را بر تخریب پلی الکترولیت جذب شده (نمک NH<sub>4</sub><sup>+</sup> پلی متاکریلیک اسید) روی سطح ذرات α - آلومینا بررسی کردند [۱۶]. در سال ۱۹۹۷، گیو و همکارانش اثر دما را بر پایداری سامانه‌های تعلیقی آلومینایی که با نمک NH<sub>4</sub><sup>+</sup> پلی اکریلیک اسید پایدار شده بود آزمودند و نتیجه گرفتند که با افزایش دما جذب پلی الکترولیت روی سطح ذره افزایش می‌یابد [۱۷]. پاگنوکس و همکارانش در سال ۱۹۹۹ اثر دما را روی جذب دو پلی الکترولیت نمک Na<sup>+</sup> پلی متاکریلیک اسید و نمک Na<sup>+</sup> ۴ و ۵ - دی هیدروکسی او ۳ - بنزن دی سولفونیک اسید روی سطح ذرات آلومینا مطالعه کردند. شجاعی و همکارانش در سال ۲۰۰۰، اثر نمک NH<sub>4</sub><sup>+</sup> پلی متاکریلیک اسید را بر پایداری پودر زیر کونیا (ZrO<sub>2</sub>) دوپه شده با ایتریا (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) مورد بررسی قرار دادند، [۷]. در سال ۲۰۰۱، سسکو و همکارانش اثر سه پلی الکترولیت مختلف نمک NH<sub>4</sub><sup>+</sup> پلی متاکریلیک اسید، نمک NH<sub>4</sub><sup>+</sup> پلی اکریلیک اسید و یک پلی الکترولیت کربوکسیلیک اسیدی را بر پایداری تعلیقهای آلومینایی بررسی کردند [۱۸].



(ب)



(ج)

شکل ۲- پودر α - آلومینای صنعتی: (الف) توزیع اندازه ذرات، (ب) شکل و (ج) طیف XRD آن.

باردار با (۳) ترکیبی از دو صورت (۱) و (۲)، پایداری الکتروفزایی به وسیله زنجیرهای پلیمری باردار جذب شده روی سطح ذره باردار، روشی مهم برای پایداری ذرات در تعلیقها محسوب می‌شود. این نوع پلیمرها دارای گروههای یون شونده‌ای هستند که در حلالهای قطبی یون شده، تولید زنجیرهای پلیمری باردار می‌کنند و بطور کسلی به

در این مقاله، اثر دو نمک NH<sub>4</sub><sup>+</sup> و Na<sup>+</sup> پلی متاکریلیک اسید به عنوان پلی الکترولیت بر پایداری تعلیقهای آلومینایی

جدول ۱- اجزای بکار رفته در تهیه ۲۵ میلی لیتر تعلیق ۳۵ درصد حجمی آلومینا برای تهیه قطعات استوانه ای به روش قالبریزی ژل.

حجم (میلی لیتر)	چگالی ( $g/cm^3$ )	جرم (g)	جزء در تعلیق
۱/۳۷۵	۳/۹۸	۳۴/۸۲۵	$\alpha$ - آلومینا
۰/۲۰۰	۱/۰۰	۱/۳۷۵	محلول AM/MBAM به نسبت ۱۰/۱
۰/۲۰۰	-	-	محلول ۱ درصد وزنی TEMED
۱۴/۴۷۵	۱/۰۰	۱۴/۴۷۵	محلول ۱۰ درصد وزنی آمونیوم پرسولفات (آغازگر) آب

آب ترمومیکس (Thermomix) با دقت ۰/۱ درجه سانتی گراد، گرانروی سنج پروکفیلد، مدل ۴-NDJ و نوع LVF ساخت شرکت تجهیزات شانگهای چین، میکروسکوپ الکترون پویشی مدل XL۳۰ ساخت شرکت فیلیپس با بزرگنمایی تا  $10^6$  مرتبه، pH سنج مدل WP۲ ساخت شرکت بوئک (Eutech)، تکان دهنده فراصوتی مدل B-۲۰۰ ساخت شرکت برانسونیک (Branson) با بسامد خروجی ۴۰ کیلوهرتز.

#### روشها

در فرایند قالبریزی ژل، تعلیقی از پودر سرامیک و محللول آبی مونومر به قالب منتقل و همزمان پلیمر می شود تا ذرات سرامیک را در قطعه ژل شده بدون حرکت نگاه دارد [۱۹]. چون تعلیق تهیه شده در این کار در فرایند قالبریزی ژل بکار برده می شود، از اجزای اصلی این فرایند که مونومرهای یک و دو عاملی هستند در تهیه تعلیق استفاده می شود. برای تهیه تعلیق، ابتدا محللول پیش مخلوطی (Pre-mix) شامل مونومرهای آکریل آمید و متیلن بیس آکریل آمید با نسبت مولی  $AM/MBAM=40$  و با درصد حجمی ۷/۵ تهیه شد. سپس، پلی الکترولیت های نامبرده شده با مقادیر معین (برمبنای ۱۰۰ گرم پودر خشک) به محللول پیش مخلوط اضافه شده، به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله همزن مکانیکی با سرعت ۲۵۰ rpm همزده شد. محللول پیش مخلوط که شامل پلی الکترولیت است با مقادیر مشخصی از پودر آلومینا (۴۰، ۴۵ و ۵۰ درصد حجمی) و به مدت ۲ ساعت به کمک همزن مکانیکی با سرعت ۱۰۰ rpm همزده شد تا تعلیقی کاملاً همگن تشکیل شود. از آنجا که تفکیک یونی زنجیرهای پلی الکترولیت در محلول  $pH = 10$  کامل می شود و حداکثر بار منفی را روی سطح ذرات آلومینا تولید می کند و از طرف دیگر، این pH در محدوده نقطه همپار آلومیناست، با استفاده از محللول ۰/۱ مولار آمونیوم

بررسی می شود. با اندازه گیری گرانروی در سرعت های برش متفاوت و آزمایش ته نشینی در ۱ و ۲۱ روز، پایداری آنها مطالعه می شود. همچنین، اثر مقدار شتاب دهنده فرایند پلیمر شدن در سیستم قالبریزی ژل، TEMED، و زمان تکان دادن به وسیله تکان دهنده فراصوتی روی پایداری گرمایی و گرانروی تعلیق ارزیابی می شود. هدف، رسیدن به حداکثر بارگذاری پودر  $\alpha$  - آلومینا در تعلیق با خصوصیات رئولوژیکی و پایداری مناسب در فرایند قالبریزی ژل است.

#### تجربی

##### مواد

پودر  $\alpha$  - آلومینای صنعتی تهیه شده از شرکت ماندووال (Mandoval Ltd., UK) با متوسط اندازه ذرات ۴ میکرون و با توزیع، خواص و شکل ذرات مندرج در شکل ۲ الف تا ج به عنوان پودر سرامیکی در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. مونومر تک عاملی آکریل آمید با علامت اختصاری AM و مونومر دو عاملی  $N,N$  - متیلن بیس آکریل آمید با علامت اختصاری MBAM به ترتیب از شرکت مرک و سیگما تهیه شد. دو پلی الکترولیت تجاری داروان سی (Darvan C) و داروان ۷ (Darvan 7) که به ترتیب نمک  $NH_4^+$  و  $Na^+$  پلی متاکریلیک اسیدند از شرکت آر. تی. وندربیل (R. T. Vanderbilt, USA) -  $N',N',N,N$  - تترا متیل اتیلن دی آمین با علامت اختصاری TEMED نیز به عنوان شتاب دهنده در فرایند قالبریزی ژل از شرکت مرک تهیه شد.

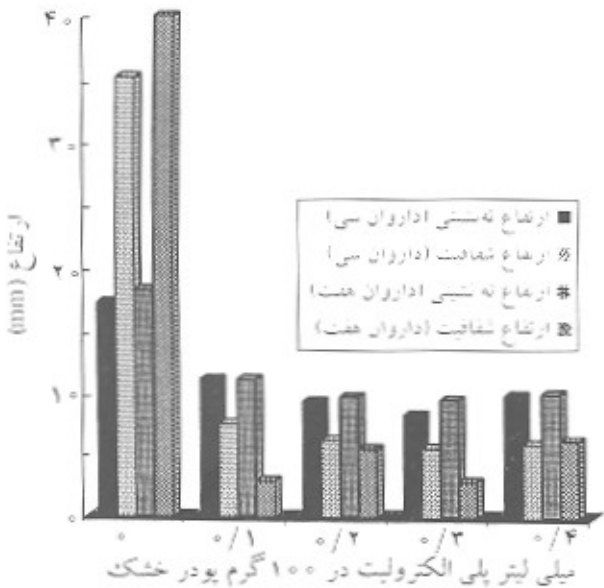
##### دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: همزن مکانیکی با پره توربینی (LEM) با سرعت متغیر تا ۲۵۰۰ دور در دقیقه، حمام

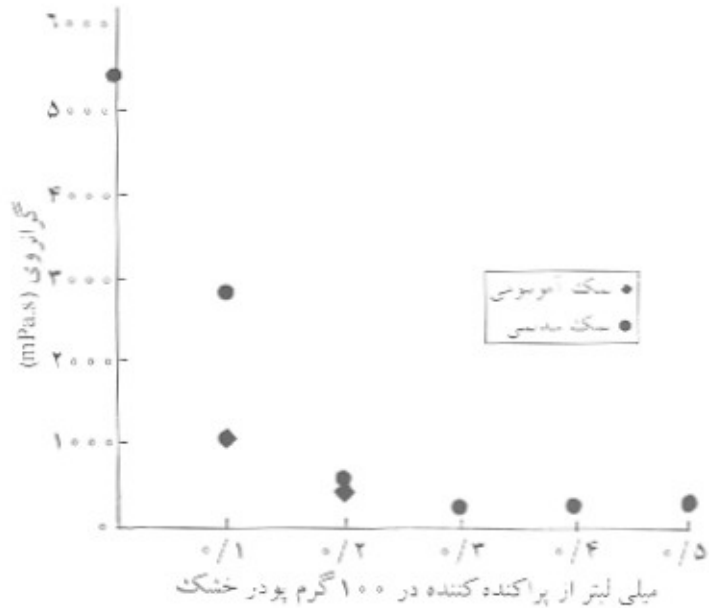
روز بررسی شد. بدین منظور تعلیقی از آلومینا با غلظت ۱۰ درصد حجمی تولید شد. ترکیب درصد محلول پیش مخلوط مانند قبل بود و مقدار پلی الکترونیته افزوده شده بین ۰/۱ تا ۰/۴ واحد در نظر گرفته شد. مقدار ۱۰ ml از هر کدام از تعلیقهای تهیه شده در لوله‌های آزمایش (۳ لوله آزمایش برای هر تعلیق) ریخته شد. پس از گذشت مدت زمانی معین، تعلیق تهیه شده به سه منطقه ته‌نشین شده ابری یا کدر و شفاف تقسیم می‌شود که نتایج پایداری در این بررسی بر مبنای ارتفاع قسمت شفاف و ارتفاع قسمت ته‌نشین شده گزارش شده است. ساختار رسوبهای ته‌نشین شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی مقایسه شد. به کمک روش قالبریزی ژل، قطعات استوانه‌ای از تعلیقهای آلومینایی با درصد حجمی ۳۵، ۴۰، ۵۰ و ۵۳ تهیه شد و مقاطع شکست آنها با میکروسکوپ الکترون پویشی مطالعه شد. جدول ۱ درصد حجمی اجزای بکار رفته در تعلیق ۳۵ درصد حجمی را برای تهیه قطعات استوانه‌ای نشان می‌دهد.

### نتایج و بحث

شکل ۳ مقدار پلی الکترونیته بهینه را برای هر دو نمک  $Na^+$  و  $NH_4^+$  پلی متاکریلیک اسید نشان می‌دهد. با اضافه کردن پلی الکترونیته به مقدار ۰/۳ واحد گرانروی تعلیق پشدت کاهش می‌یابد (۲۱ برابر) ولی با اضافه کردن بیشتر پلی الکترونیته، گرانروی تعلیق شروع به افزایش می‌کند. در غلظت ۰/۳ واحد از پلی الکترونیته، سطح

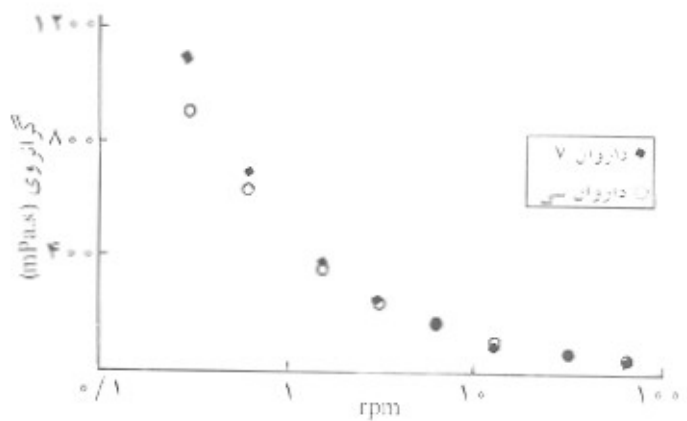


شکل ۵- نتایج آزمایش ته‌نشینی پودر در تعلیق بعد از ۱ روز.



شکل ۳- مقدار بهینه برای دو پلی الکترونیته.

هیدروکسید، pH تعلیق در حدود ۱۰ ثابت و در همه مراحل تهیه تعلیق، دما در ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگاه داشته شد. برای تعیین مقدار بهینه پلی الکترونیته، آزمایش روی تعلیق آلومینایی ۴۰ درصد حجمی در محلول پیش مخلوط انجام شد. بدین منظور بر مبنای یک ml از پلی الکترونیته به ازای ۱۰۰ گرم پودر خشک، مقادیر ۰/۱ تا ۰/۵ واحد از پلی الکترونیته به تعلیق اضافه شد و در هر مرحله گرانروی آن با استفاده از گرانروی سنج بروکفیلد اندازه‌گیری شد. از دوک (spindle) شماره ۲ و سرعت ۳ rpm برای اندازه‌گیری گرانروی استفاده و دمای تعلیق در ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگاه داشته شد. پایداری تعلیق به روش ته‌نشینی به ترتیب پس از ۱ و ۲۱



شکل ۴- مقایسه دو پلی الکترونیته در تعلیق آلومینایی با غلظت حجمی ۷۴۰ و مقدار پلی الکترونیته ۰/۳ واحد.

جدول ۲- اثر بارگذاری پودر سرامیک بر رئولوژی تعلیق آلومینایی در مجاورت (الف) داروان سی و (ب) داروان ۷.

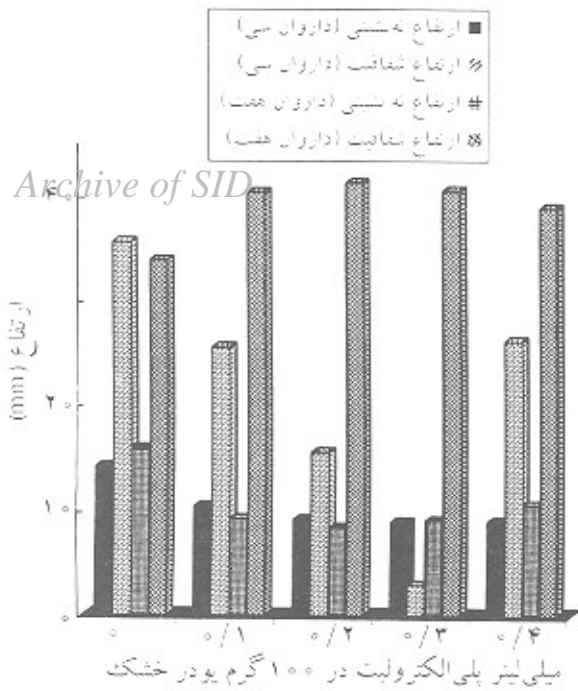
(الف)

درصد حجمی پودر آلومینا در تعلیق			دور بر دقیقه
۵۰	۴۵	۴۰	
گرانروی (mPa.s)			
۲۲۵۰	۱۸۰۰	۱۱۰۰	۰/۳
۱۷۰۰	۱۴۰۰	۷۰۰	۰/۶
۹۸۰	۶۸۰	۳۸۰	۱/۵
۶۵۰	۵۵۰	۲۶۰	۳
۴۲۵	۳۲۵	۱۶۵	۶
۳۰۰	۲۵۰	۹۵	۱۲
۲۰۰	۱۵۰	۶۲/۵	۳۰
۱۵۰	۱۱۰	۴۵	۶۰

(ب)

درصد حجمی پودر آلومینا در تعلیق			دور بر دقیقه
۵۰	۴۵	۴۰	
گرانروی (mPa.s)			
۱۶۰۰	۱۳۵۰	۹۰۰	۰/۳
۱۳۰۰	۱۱۰۰	۶۲۵	۰/۶
۷۴۰	۵۵	۳۵۰	۱/۵
۵۰۰	۳۵۰	۲۴۰	۳
۳۲۵	۲۶۰	۱۶۲/۵	۶
۲۱۲/۵	۱۶۰	۱۰۶/۵	۱۲
۱۴۰	۱۱۰	۶۵	۳۰
۹۵	۷۰	۵۳	۶۰

ذرات آلومینا کاملاً با زنجیرهای پلیمری پوشیده شده و سیر می‌شود و اضافه کردن بیشتر پراکنده‌کننده باعث ایجاد پلیمر آزاد در تعلیق می‌شود که خود به افزایش گرانروی (هر چند به مقدار کم) کمک می‌کند [۲۰]. با توجه به آنکه هردو پلی‌الکترولیت نقطه بهینه مشابهی را نشان می‌دهند می‌توان نتیجه گرفت که نوع کاتیونها و چگالی بار آنها در میزان سیر شدن سطح ذرات به وسیله

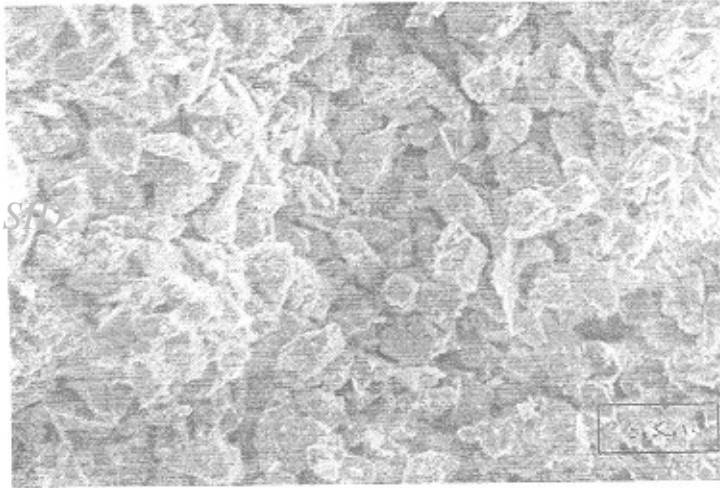


شکل ۶- نتایج آزمایش ته نشینی پودر در تعلیق بعد از ۲۱ روز.

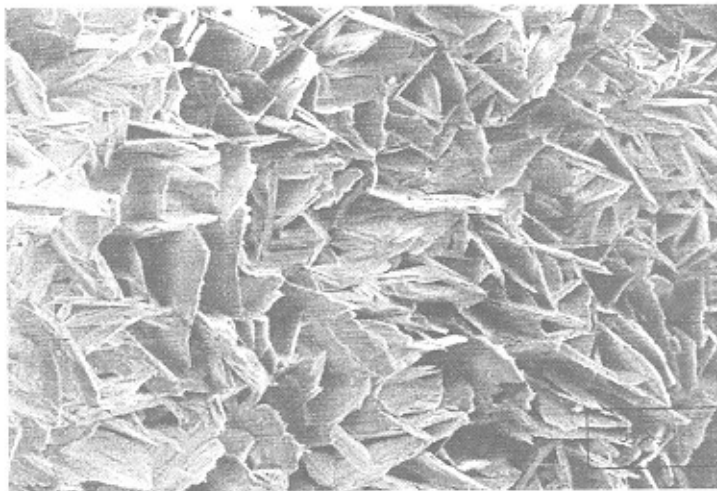
پلی الکترولیت نقشی ندارد. جدول ۲ اثر هر دو پلی الکترولیت را بر رفتار رئولوژیکی تعلیق با بارگذاریهای متفاوت (در محدوده سرعت برش وارده از طرف گرانروی سنج) نشان می‌دهد. با اضافه شدن درصد حجمی پودر در تعلیق، گرانروی نیز زیادتر می‌شود. این موضوع در سرعتهای برش کمتر مشهودتر است، ولی با افزایش سرعت برش، گرانروی تعلیقها با بارگذاریهای مختلف تقریباً به یکدیگر نزدیک می‌شود. کاهش گرانروی با افزایش سرعت برش، نازک شدن برش (Shear Thinning) در تمام نمونه‌ها مشاهده می‌شود. با مقایسه دو پلی الکترولیت داروان سی و داروان ۷ (شکل ۴)، مشاهده می‌شود که نمک  $Na^+$  پلی‌متاکریلیک اسید اثر شدیدتری بر کاهش گرانروی تعلیق دارد، بنابراین بهتر است از این نوع پلی الکترولیت به‌عنوان پایدارکننده در تعلیقهای آلومینایی استفاده شود. البته با اینکه داروان ۷ از نظر پراکنده‌کنندگی بهتر از داروان سی عمل می‌کند، ولی به علت تولید فاز مایع سدیمی در هنگام نف جوشی و کاهش مقاومت مکانیکی قطعه بعد از نف جوشی، معمولاً در تولید سرامیکهای ساختاری توصیه نمی‌شود [۱۴].

برای تعیین میزان پایداری تعلیقهای تهیه شده، نمونه‌ها پس از ۱ و ۲۱ روز تحت آزمایش ته‌نشینی قرار داده شدند [۲۱]. شکل‌های ۵ و ۶ نتایج مربوط به ته‌نشینی را نشان می‌دهند.

Archive of SID



(الف)



(ب)

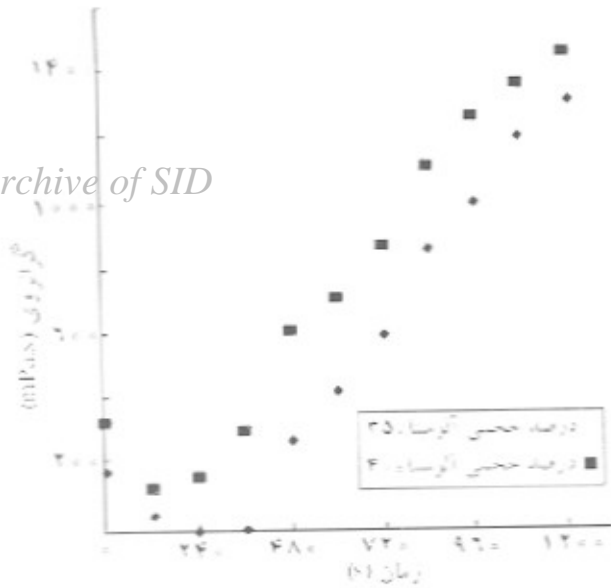
شکل ۷- پودر آلومینا بعد از ۲۱ روز (الف) با استفاده از مقدار بهینه داروان ۷ با بزرگنمایی ۲۰۰۰ و (ب) بدون استفاده از پراکنده کننده، ناحیه پودرهای ریزتر با بزرگنمایی ۲۵۱.

می شود، بهترین پایداری را نشان می دهند. عکس برداشت شده از رسوب در تعلیق پایدار (بعد از ۲۱ روز) به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی و مقایسه آن با تعلیق بدون پلی الکترولیت، اثر پلی الکترولیت در پایداری تعلیق و افزایش فشردگی در پودر را بعد از ۲۱ روز نشینی بخوبی نشان می دهد (شکل ۷ الف و ب).

مطالعات قبلی نشان می دهد که وجود TEMED (به عنوان شتابدهنده سیستم پلیمر شدن قالبریزی ژل) در تعلیق (بدون استفاده از پلی الکترولیت) باعث می شود تا پیوندهای قوی هیدروژنی بین ذرات آلومینای آبدار و آب شکسته شده و پیوند هیدروژنی جدیدی بین گروههای آمین در TEMED با آلومینای آبدار و آب بوجود آید که به مراتب از پیوند هیدروژنی قبلی ضعیفتر

برای کنترل فرایند، آزمایش روی تعلیق بدون پلی الکترولیت نیز انجام شد که پس از ۵ دقیقه تمام پودر ته نشین گردید. بعد از ۱ روز، تعلیقی پایدارتر است که کمترین ارتفاع ته نشینی و شفافیت (بیشترین ارتفاع ابری بودن یا کلوییدی بودن) را داشته باشد [۲۱].

نتایج این آزمایش پس از ۲۱ روز نیز بررسی شد. در این حالت تعلیقی پایدارتر در نظر گرفته می شود که ذرات ریز و درشت همزمان با هم ته نشین شده و فشردگی و تراکم بیشتری را ایجاد کرده باشند [۲۱]. بنابراین بعد از ۲۱ روز کمترین ارتفاع ته نشینی، ولی بیشترین میزان شفافیت انتظاری رود. همان طور که از شکل ۵ پیداست، تعلیقها در نقطه بهینه پلی الکترولیت که با اندازه گیری گرانروی مشخص

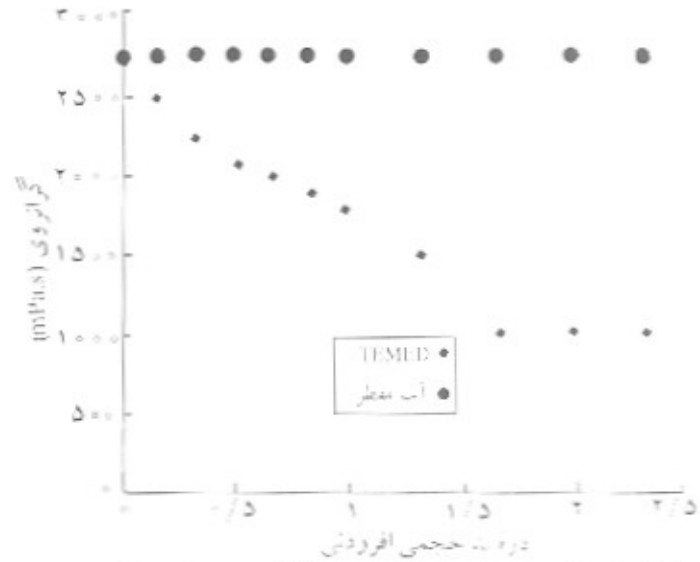


شکل ۹- اثر زمان عملکرد تکان دهنده فراصوت بر گرانروی تعلیق آلومینایی.

بهرتر ذرات در تعلیق و همچنین خارج کردن حبابهای هوای به دام افتاده در آن از تکان دهنده های مکانیکی یا فراصوتی استفاده می شود. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود، مدت زمان عملکرد تکان دهنده فراصوتی روی تعلیق اثر مستقیمی بر گرانروی آن دارد. این موضوع روی دو درصد مختلف آلومینا در تعلیق بررسی شد و نتایج

جدول ۳- اثر TEMED بر گرانروی تعلیق ۴۵ درصد ححسی آلومینا دارای مقدار بهینه از داروان ۷.

میلی لیتر TEMED در ۱۰۰ گرم یودر خشک					دور بر دقیقه
۰/۸	۰/۶	۰/۴	۰/۲	۰	
گرانروی (mPa.s)					
۴۲۵۰	۳۶۰۰	۱۵۰۰	۱۶۰۰	۲۲۵۰	۰/۳
۲۳۰۰	۲۱۲۵	۱۱۲۵	۱۱۲۵	۱۷۰۰	۰/۶
۱۳۴۰	۱۱۵۰	۷۱۰	۷۲۰	۹۸۰	۱/۵
۹۵۰	۷۵۰	۴۸۰	۴۹۰	۶۵۰	۳
۵۷۵	۵۰۰	۳۴۵	۳۵۵	۴۲۵	۶
۳۷۵	۳۶۲/۵	۲۳۷/۵	۲۳۷/۵	۳۰۰	۱۲
۲۴۰	۲۲۰	۱۴۰	۱۴۰	۲۰۰	۳۰
۱۶۰	۱۵۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۵۰	۶۰

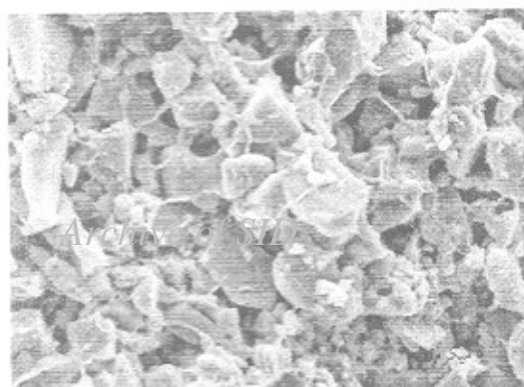


شکل ۸- اثر درصد ححسی افزودنی بر گرانروی تعلیق ۴۰ درصد ححسی آلومینا.

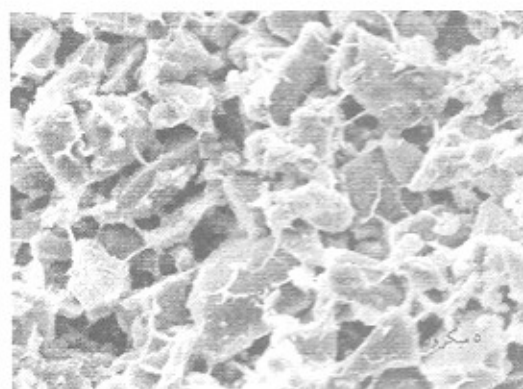
است و همراه با تشکیل یونی در آب و تولید بار منفی روی سطح آلومینا باعث کاهش گرانروی تعلیق می شود (شکل ۸). در این پژوهش، اثر TEMED بر تعلیق ۴۵ درصد ححسی آلومینا با مقدار بهینه پلی الکترولیت (pH = ۷/۴) بررسی شد. همان طور که در جدول ۳ ملاحظه می شود، با اضافه کردن TEMED تا ۰/۴ میلی لیتر به ازای ۱۰۰ گرم یودر خشک، pH تعلیق از ۷/۴ به ۹/۳ افزایش می یابد. این مقدار افزایش pH در محدوده نقطه همپار  $\alpha$ -آلومیناست که اثر چندانی بر نوع بار و پتانسیل سطحی (پتانسیل زتا) ذرات آلومینا ندارد، ولی اثر شدیدی بر میزان تشکیل یونی زنجیرهای پلیمری پلی الکترولیت می گذارد که با افزایش بار منفی روی سطح آلومینا همراه است و باعث کاهش بیشتر گرانروی می شود. با اضافه کردن بیشتر TEMED، pH محلول از نقطه همپار فراتر می رود (pH = ۱۱) و ذرات آلومینا دارای بار سطحی منفی می شوند که موجب جدایی زنجیرهای پلیمری از سطح ذرات می شود. جدا شدن زنجیرهای پلیمری از سطح ذرات دو نتیجه در پی دارد: اولاً، دافعه بین ذرات یودر کاهش می یابد و ذرات با مجتمع شدن و تشکیل توده رسوب می کنند و ثانیاً، زنجیرهای پلیمری جذب سطحی نمی شوند (پلیمرهای آزاد) و باعث افزایش گرانروی محلول می گردند. نتایج مشابهی توسط سزارانو و همکارانش [۱۴] با افزایش pH تعلیق  $\alpha$ -آلومینا به بالاتر از نقطه همپار با محلول ۰/۱ نرمال سدیم هیدروکسید بدست آمده است.

در روش شکل دهی قالب ریزی ژل، برای پراکنده کردن

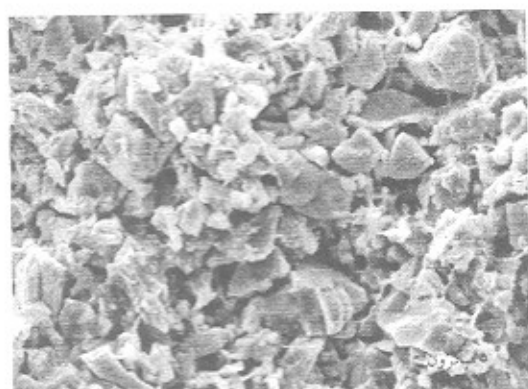




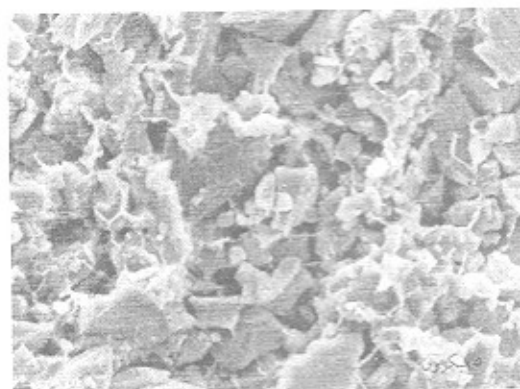
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱۰- مقاطع شکست قطعات خام (قالبریزی ژل شده) در درصد‌های حجمی مختلف پودر آلومینا: (الف) ۳۵، (ب) ۴۰، (ج) ۵۰ و (د) ۵۳.

است. شکل ۱۰ (الف) تا (د) اثر افزایش بارگذاری پودر در تعلیق را روی چگالی قطعات خام قالبریزی ژل شده نشان می‌دهد. با افزایش میزان بارگذاری، تخلخل‌های ایجاد شده در اثر خروج حلال از قطعه پس از خشک شدن آن کمتری شود و چگالی قطعه خام افزایش می‌یابد.

افزایش چگالی در قطعات خام (قالبریزی ژل شده)، استحکام قطعه خام و همچنین افزایش بیشتر چگالی قطعه را بعد از تف جوشی به همراه دارد که موجب تولید قطعه با استحکام بیشتر در دماهای تف جوشی پایینتر می‌شود.

#### نتیجه گیری

- هر دو پلی الکترولیت پلیمری باید در مقدار بهینه ای مصرف شوند و بیشتر از آن مقدار اثر معکوس بر پایداری و کاهش گرانروی تعلیق می‌گذارد. مقدار بهینه برای هر دو پلی الکترولیت ۰/۳ میلی لیتر به ازای ۱۰۰ گرم پودر خشک است.

مشابهی بدست آمد. با انجام عمل تکان دادن فراصوتی، ابتدا ذرات تحت آشفتگی زیادی که در سامانه اتفاق می‌افتد و انرژی که می‌گیرند از یکدیگر جدا می‌شوند و کلوخه‌های احتمالی که در تعلیق بوجود آمده است شکسته می‌شود و گرانروی تعلیق در اثر پراکندگی بهتر ذرات در آن کاهش می‌یابد، ولی با افزایش بیشتر زمان تکان دادن، گرانروی با شیب تقریباً ثابتی (۱.۴۲ mPa) افزایش می‌یابد. از دلایلی که بر مبنای مشاهدات برای توجیه این پدیده می‌توان ارائه داد، گرفتن انرژی بیشتر به وسیله ذرات و ایجاد تنش برشی بیشتری است که در نتیجه، زنجیرهای پلیمری از روی سطح ذرات کنده شده و باعث بیشتر شدن کلوخه‌ها از طریق کاهش دافعه بین ذرات می‌شود. این عامل علاوه بر افزایش گرانروی تعلیق، پایداری سامانه را کاهش می‌دهد و رسوب متراکم چسبناکی در ته ظرف دارای تعلیق مشاهده می‌شود.

با استفاده از این نتایج، میزان بارگذاری پودر آلومینا در تعلیق تا ۵۳ درصد حجمی (بیشتر از ۸۰ درصد وزنی) قابل افزایش

می‌یابد، ولی بیشتر از این مقدار حدی، گرانروی تعلیق سرعت تا ۳ برابر افزایش پیدا می‌کند.

- زمان تکان دادن تعلیق در تکان‌دهنده فراصوتی، به منظور خارج کردن حبابهای هوا از آن، مقدار بهینه‌ای دارد. اگر زمان تکان دادن تعلیق بیشتر از این مقدار بهینه شود، *Attenuation of Sol* مشخصی (۱/۴۲ mPa) افزایش می‌یابد و پایداری تعلیق نیز از بین می‌رود.

- به کمک نتایج بالا، میزان بارگذاری پودر آلومینا در تعلیق تا ۵۳ درصد حجمی (بیشتر از ۸۰ درصد وزنی) قابل افزایش است که موجب کاهش تخلخل در قطعه نهایی و افزایش چگالی و استحکام آن می‌شود.

### مراجع

1. Ferreira J. M. F., and Diz H. M. M., "Effect of Solid Loading on SlipCasting Performance of Silicone Carbide Slurries", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 8, 1993-2000, 1999.
2. Green Wood R., Roncari E. and Galassi G., "Preparation of Concentrated Aqueous Alumina Suspensions for Tape Casting", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1393-1401, 1997.
3. Barati A.; Kokabi M. and Famili N., "Using In-situ Polymerization in Forming Ceramic Articles", in *Proceeding of the Fifth International Seminar on Polymer Science and Technology*, 267, Tehran, September 2000.
4. Reed J. S., *Principles of Ceramic Processing*, 2/e., Wiley-International., NY., USA, 1995.
5. Russell W. B.; Saville D. A. and Schowalter W. R., *Colloidal Dispersion*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
6. Blanco L. M. C.; Rond B. and Riley F. L., "Polymeric Stabilization of Aqueous Suspensions of Barium Titanate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1579-1586, 2000.
7. Shojai F.; Pettersson A. B. A.; Mantyla T. and Rosenholm J. B., "Electrostatic and Electrosteric Stabilization of Aqueous Slips of 3Y-ZrO<sub>2</sub> Powder", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 277-283, 2000.

- در سرعتهای برش کم، نمک  $\text{Na}^+$  پلی متاکریلیک اسید اثر قویتری از نمک  $\text{NH}_4^+$  آن بر پایداری و کاهش گرانروی تعلیق دارد (۱/۵ برابر)، ولی با افزایش سرعت برش اثر هر دو پلی الکترولیت بر پایداری و کاهش گرانروی مشابه می‌شود.

- تغییرات pH در تعلیق باعث تغییر پایداری سیستم و در نتیجه کاهش گرانروی تعلیق می‌شود. در  $\text{pH}=10$  مقدار پلی الکترولیت ۰.۳ واحد، تعلیق بهترین پایداری و کمترین گرانروی را نشان می‌دهد.

- اثر مقدار TEMED، شتاب‌دهنده واکنش پلیمر شدن در فرایند قالب‌ریزی ژل، بر گرانروی تعلیق حالت حدی دارد. تا ۰.۲ میلی‌لیتر از TEMED به ازای ۱۰۰ گرم پودر خشک، گرانروی تعلیق کاهش

8. Hunter R. J., *Zeta-Potential in Colloid Science - Principles and Application*, Academic Press, London, 1981.
9. Davis J. and Binner J. G. P., "The Role of Ammonium Polyacrylate in Dispersing Concentrated Alumina Suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1539-1553, 2000.
10. Cesarano J. and Aksay I. A., "Stability of Aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspension with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 4, 250-255, 1988.
11. Van der Shee H. A. and Lyklema J., "A Lattice Theory of Polyelectrolyte Adsorption", *J. Phys. Chem.*, **88**, 6661-6667, 1984.
12. Guldborg-Pedersen H. and Bergstorm L., "Stabilizing Ceramic Suspensions Using Anionic Polyelectrolytes: Adsorption Kinetics and Interparticle Forces", *Acta Mater.*, **48**, 4563-4570, 2000.
13. Pagnoux C.; Serantoni M.; Laucournet R.; Chartier T. and Baumard J., "Influence of the Temperature on the Stability of Aqueous Alumina Suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1935-1948, 1999.
14. Cesarono J. and Aksay, I. A., "Processing of Highly Concentrated Aqueous  $\alpha$ -Alumina

Suspension stabilized with Polyelectrolytes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 12, 1062-1067, 1988.

15. Wei W. C. J.; LU S. J. and Yu B. K., "Characterization of Submicron Alumina Dispersions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 155-164, 1995.

16. Chartier T.; Soucahrd S.; Baumard, J. F. and Vestegham, H., "Degradation of Dispersant During Milling", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 1283-1291, 1996.

17. Guo L. C.; Zhang Y.; Uchida N. and Uematsu K., "Influence of Temperature on Stability of Aqueous Alumina Slurry Containing Polyelectrolyte Dispersant", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 345-350, 1997.

18. Tsetsekou A.; Agrafiotis C. and Millias A., "Optimization of the Rheological Properties of Alumina Slurries for Ceramic Processing Applications", Part I: Slip Casting, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 363-373, 2001.

19. Kokabi M.; Pirooz A. and Nekoomanesh Haghghi M., "Gel casting of Engineering Ceramics", *Iran. Polym. J.*, **7**, 3, 169-175, 1998.

20. Young A. C.; Omatete O. O.; Janney M. A. and Menchhofer P. A., "Gel casting of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 3, 612-618, 1991.

21. Janney M. A.; Omatete O. O.; Walls C. A.; Nunn S. D., Ogle R. J. and Westmoreland G., "Development of Low-Toxicity Gel casting Systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3, 581-591, 1998.