

# کاربرد محملهای پلیمری در فرآورش سرامیک\*

Application of Polymeric Binders in Ceramic Processing

متصور کیانپور، مهرداد اسماعیلی

پژوهشگاه مواد و انرژی

دریافت: ۷۴/۴/۷۷، پذیرش: ۷۴/۹/۷۷

## چکیده

در این مقاله، محملهای بکار رفته در فرایندهای سرامیکی، بیشتر به صورت پلیمرهای طبیعی یا سنتزی، بررسی می‌شود. محملهای پلیمری طبیعی بیشتر شامل مشتقات سلولز و نوع سنتزی اغلب پلیمرهای وینیلی و آکریلیک را دربرمی‌گیرد. برخی از انواع این محملها به شکل لانکس و بعضی به صورتی مصرف می‌شوند که محمل پلیمری ضمن انجام فرایندهای سرامیکی تشکیل می‌شود. در این مقاله، علاوه بر طبقه‌بندی محملها، درباره ویژگیهایی چون انحلال‌پذیری و سوختن آنها نیز بحث می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلیمر آلی، ماده سرامیکی، محمل، افزودنی، فرآورش سرامیک

Key Words: organic polymer, ceramic material, binder, additive, ceramic processing

## مقدمه

مدت زیادی است که مواد افزودنی در صنایع سرامیک برای مقاصد مختلف مصرف می‌شوند. در این میان، به مواد آلی توجه خاصی شده است. زیرا، این مواد پس از پایان عملیات فرآورش و پخت از محیط سرامیکی حذف می‌شوند. پلیمرها به علت داشتن خواص بارزی چون انعطاف‌پذیری، پایداری و بی‌اثری در شکل دادن مواد سرامیکی به عنوان محمل یا چسب (binder)، روان‌کننده، نرم‌کننده، قالب، لخته‌شکن (deflocculant) و مغزی نقش موقت و مهمی دارند و پس از پخت ماده خام، سرامیکهای ویژه‌ای را برای کاربردهای گوناگون بوجود می‌آورند (شکل ۱).

در سرامیکهای مهندسی محملهای پلیمری نقش رس را در سرامیکهای ظریف به عهده دارند و به عنوان پلی بین ذرات سرامیکی عمل می‌کنند و باعث چسبیدن آنها به یکدیگر و استحکام ماده خام می‌شوند. با توجه به اینکه پلیمرها ویژگیهایی از جمله انعطاف‌پذیری

دارند، شکل‌پذیری قطعه سرامیکی آسان می‌شود [۱].

پلیمرهای آلی در نقش دوم، که در واقع نقش دائمی آنها در مواد سرامیکی تلقی می‌شود، در محصول نهایی باقی می‌مانند و در نتیجه کامپوزیت‌های پلیمر-سرامیک حاصل می‌شوند که در صنایع از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در میان مواد افزودنی دارای نقش موقت، محملها با درصد وزنی حدود ۸۳ بیشترین کاربرد را در فرآورش سرامیکها دارند و پراکنده‌سازها و نرم‌کننده‌ها به ترتیب با ۹ و ۷ درصد وزنی در مقامهای بعدی قرار می‌گیرند. بقیه مواد افزودنی مانند روان‌کننده، لخته‌شکن، قالب و مغزی بیش از ۱ درصد وزنی از کل مواد افزودنی آلی را در فرایندهای سرامیکی تشکیل نمی‌دهند [۲، ۳].

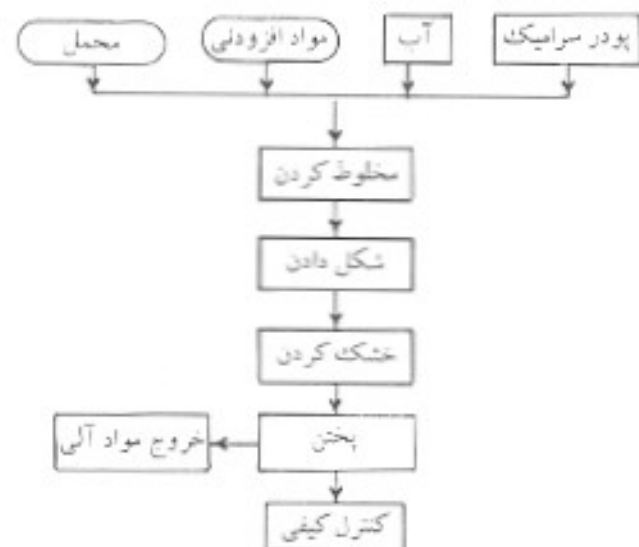
در این مقاله، محملهای پلیمری و طبقه‌بندی آنها، به علت داشتن بیشترین مصرف در میان مواد افزودنی آلی در فرایندهای سرامیکی و همچنین ویژگیها و کاربرد این محملها در تهیه سرامیکهایی با اشکال پیچیده، بطور مفصل بررسی می‌شود.

\* بخشی از مقاله در دومین کنگره سرامیک ایران در آبان‌ماه ۱۳۷۴ به صورت سخنرانی ارائه شده است.

## محملهای پلیمری در صنایع سرامیک

محملهای پلیمری در فرآورش بسیاری از سرامیکهای تجارتي کاربرد دارند. اغلب مواد سرامیکی ویژه به علت پلاستیک نبودن، برخلاف خاک رس در هنگام مخلوط شدن با آب شکل ناپذیرند. از این رو، بدون استفاده از محملها تهیه قطعات سرامیکی با اشکال مختلف ممکن نیست. نقش این گونه محملها تشکیل پلهایی بین ذرات سرامیک است که باعث استحکام و در عین حال شکل پذیری ساده خام برای قالبگیری می شود (شکل ۲). انواع مواد پلیمری طبیعی یا سنتزی برای این منظور مصرف می شود که به طور نمونه می توان به ترکیبات زیر اشاره کرد: مجموعه ای از پلیمرهای محلول در آب مانند پلی وینیل الکل (PVA)، سدیم کربوکسی متیل سلولز (CMC-Na)، متیل سلولز، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، رزینهای گرماترم مانند کوپلیمر استیرن - بوتادیان و رزینهای گرماسخت مانند رزین اپوکسی [۹-۵]. در واقع، بیش از نیم قرن است که روی کارایی و کاربرد مواد آلی، بویژه پلیمرها به عنوان محمل در فرآورش سرامیکها، مطالعات زیادی شده و مقاله های متعددی نیز در این زمینه به چاپ رسیده است. در این مطالعات محملها بر حسب چگونگی پیدایش، ترکیب شیمیایی، خواص فیزیکی، وزن مولکولی، طبیعت، میل ترکیبی به آب و مکانیسم چسبندگی طبقه بندی شده اند [۱۸-۹].

عمل چسبندگی مولکولهای پلیمری می تواند به صورت غیریونی، آنیونی یا کاتیونی باشد (شکل ۳). اشاره می شود که اکثر محملهای پلیمری مورد استفاده در فرایندهای سرامیکی غیریونی با تا



شکل ۱- نمودار مراحل کلی فرآورش سرامیکها.

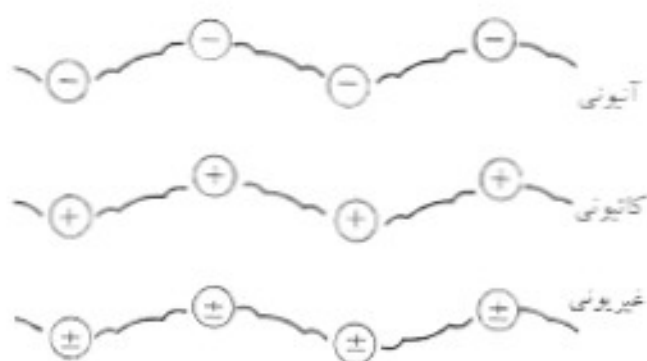


شکل ۲- تشکیل پلهای پلیمری بین ذرات سرامیک و نقش محملهای پلیمری [۴].

حد کمی آنیونی هستند.

## طبقه بندی محملهای آلی

بیشتر محملهای آلی که در فرایندهای سرامیکی مورد استفاده قرار می گیرند پلیمریند. فرایندهای سرامیکی که در آنها از محملهای آلی استفاده می شود عبارتند از ریخته گری نواری (tape casting)، ریخته گری دوغابی (slip casting)، اکستروژن، قالبگیری نزرپلی،



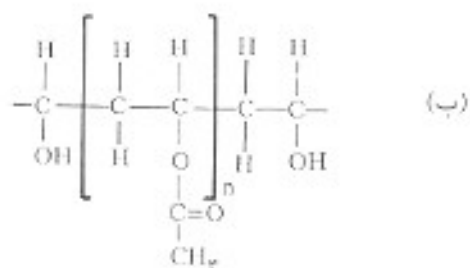
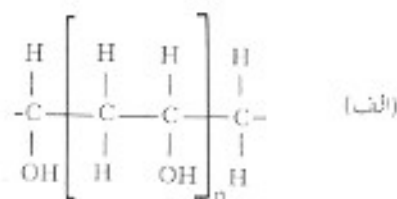
شکل ۳- انواع محملهای یونی و غیریونی پس از پراکنده شدن در مایع، (انواع غیریونی دارای گروههای عاملی قطبی و انواع یونی دارای گروههای عاملی بردار می شوند).

محمل در فرایندهای سرامیکی مصرف می‌شوند. این دسته از محلهای سلولزی نسکها یا اترهای آلزینیک اسیدها با فرمول کلی  $(C_6H_7O_5)_n$  می‌باشند که از آلزینات طبیعی به دست می‌آیند. آلزینتهای سدیم و آمونیوم هر دو جزء محلهای بسیار رایج در فرایندهای سرامیکی اند که در آب مخلوند و از بسیاری جهات به CMC شباهت دارند. در جدول ۲ محلهای نوع مشتقات سلولزی فهرست شده‌اند [۱۰].

**محلهای نوع وینیل و آکریلیک**

پلی وینیل الکلها پلیمرهایی با فرمول عمومی  $[-CH_2CH(OH)]_n-$  هستند که وزن مولکولی آنها بین ۱۳۰۰۰ تا ۱۰۰،۰۰۰ تغییر می‌کند. این پلیمرها که در فرآورش سرامیکها به عنوان محمل بکار می‌روند از آبکافت پلی وینیل استات، PVA، در مجاورت پکت کاتالیزور مناسب تهیه می‌شوند. PVA کاملاً آبکافته کمتر از ۴ درصد استات باقیمانده دارد و فقط در آب داغ محلول است. پلی وینیل الکل، که تا حدی آبکافت می‌شود (شکل ۵)، بیش از ۲۰ درصد گروه استات در بر دارد و به علت حجم بودن گروه استات از انحلال پذیری بهتری برخوردار بوده و به همین دلیل در آب سرد محلول است [۱۹،۲۰].

پلی وینیل بوتیرال (PVB) رایجترین محمل در فرآورش سرامیکها با ریخته‌گری غلظتی است که در محیطهای ناقصی محلول است. PVB پکت گروه عاملی غیر یونی دارد. این پلیمر از واکنش تراکمی اسید-کاتالیزوری بوتیرآلدهید با PVA در مجاورت کاتالیزور اسیدی حاصل می‌شود. از آنجا که این واکنش کامل نمی‌شود، محصول



شکل ۵. ساختار PVA: (الف) کاملاً آبکافت و (ب) تا حدی آبکافت.

جدول ۱. محلهای آلی مورد استفاده در فرآورش سرامیکها

| نوع محمل          | مثال                                     |
|-------------------|--|
| صمغ طبیعی         | صمغ عربی                                 |
| پلی ساکاریدها     | نشاسته و دکسترین تصفیه شده               |
| آلزینات تصفیه شده | آلزینتهای سدیم و آمونیوم                 |
| اترهای سلولزی     | هیدروکسی اتیل سلولز و کربوکسی متیل سلولز |
| الکلهای پلیمری    | پلی وینیل الکل                           |
| بوتیرالهای پلیمری | پلی وینیل بوتیرال                        |
| رزینهای آکریلیک   | پلی متیل متاکریلات                       |
| گلیکولها          | پلی اتیلن گلیکول                         |
| موها              | پارافینها و امولسیونهای موسی             |

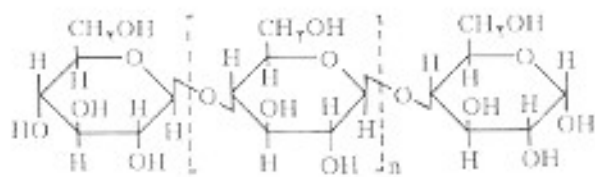
فلیگری فشاری، خشک فشردن (dry pressing)، شکل دهی با غلظت (roll forming) و چاپ فیلم ضخیم است. طبقه‌بندی کلی محلهای آلی در جدول ۱ نشان داده شده است.

مواد ارائه شده در این جدول بیشتر محلهای پلیمری مولکولی هستند که جذب سطوح ذرات سرامیکی شده و با برقراری اتصال بین ذرات از راه پلهای آلی باعث استحکام ماده خام سرامیکی می‌شوند. محملها برحسب نوع مولکول به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند.

**محلهای مشتقات سلولزی**

محلهای سلولزی در واقع اثرهای سلولزند که پیکره پلیمری سلولزی دارند. سلولز کربوهیدراتی پلیمری طبیعی با وزن مولکولی بین ۵۰،۰۰۰ تا ۵۰۰،۰۰۰ است که در آن واحدهای انیدروگلوکز به صورت تکراری در طول زنجیر پلیمری قرار می‌گیرند (شکل ۴).

مشتقات سلولزی که اغلب به عنوان محلهای سلولزی در فرایندهای سرامیکی به کار می‌روند عبارتند از: پلیمرهای متیل سلولز (MC)، هیدروکسی اتیل سلولز (HEC)، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC)، اتیل سلولز (EC) و کربوکسی متیل سلولز (CMC). نشاسته‌ها را نیز می‌توان در این گروه از محملها منظور کرد، ولی این مواد در آب نامخلوند و با استفاده از گرما یا هم‌زدن، فاز جداگانه‌ای تشکیل می‌دهند. محلهای طبیعی، لیگنوسولفوناتها و آلزینتها نیز به عنوان



شکل ۴. ساختار سلولز.

جدول ۲. محملهای نوع مشتقات سلولزی [۱۰].

| نوع     | گروه جانبی  | ترکیب                                 |
|---------|---|---------------------------------------|
| غیریونی | $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$<br>$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | محلول در آب<br>هیدروکسی اتیل سلولز    |
| غیریونی | $-\text{OCH}_3$ ، $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  | متیل سلولز                            |
| آیونی   | $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa}$ ، $-\text{CH}_2\text{OH}$  | سدیم کریوکسی متیل سلولز               |
| غیریونی | $-\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_3$<br>$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ، $-\text{OCH}_3$  | هیدروکسی پروپیل متیل سلولز            |
| آیونی   | $-\text{COONa}$   | سدیم آلژینات                          |
| غیریونی | $-\text{CH}_2\text{OH}$   | نشاسته، دکترین                        |
| غیریونی | $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$   | محلول در مایعات غیرقطبی<br>اتیل سلولز |

استفاده کرد. پودر سرامیک یادشده با مونومر، آغازگر و شتاب دهنده مناسب تحت عمل ریخته گری نواری قرار می گیرد. سپس، پراکنده ساز ارگانو تینانات ستر و وارد عمل می شود. گروه ایزوپروپوکسی این ماده با گروه های هیدروکسیل در سطح سرامیک ترکیب می شود و پیوند کووالانسی تشکیل می دهد. زنجیرهای طولی اولئات به درون محلول گسترده می شود (مونومر بوتیل متاکریلات حلال این زنجیرهاست) و از منعقد شدن آن جلوگیری می کند. لیگاندهای متاکریلات و گروه های وینیل پراکنده ساز می توانند با حلال مونومری پلیمر شوند. از این راه ارگانو تینانات پراکنده ساز به عنوان پلی بین ذرات سرامیک و ماتریس پلیمر آلی عمل می کند که سرانجام محمل ستر می شود [۲۳]. استفاده از این نوع محملهای نوین سرامیکی بر محملهای معمولی برتری دارد، زیرا تبخیر حلال دیگر ضرورت ندارد. به علاوه، یک زنجیر پلیمری شاخه ای در حین انجام آزمایش به وجود می آید که باعث افزایش استحکام ماده خام سرامیک می شود. همچنین با مصرف مقدار کمی از این گونه محملها گر انرژی کاهش می یابد، به نحوی که می توان از مقدار جامد بیشتری استفاده کرد.

#### ویژگیهای محمل پلیمری مناسب

محملهای پلیمری باید دارای مجموعه ای از ویژگیها باشند تا بتوان از آنها به صورت مطلوبی در فرآورش سرامیکها بهره برداری کرد. محمل باید در آب یا یک حلال آلی انحلال پذیر و با ماده پراکنده ساز هماهنگی داشته باشد. همچنین، پس از اضافه شدن محلول آنها به تعلیق سرامیک اثر پایدارکنندگی داشته و در ضمن، وزن مولکولی آن باید نسبتاً زیاد باشد تا بتواند انعطاف پذیری و استحکام خوبی به ماده خام سرامیک

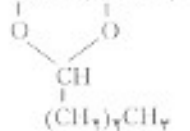
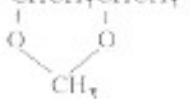
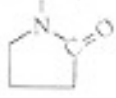
کوپلیمر شامل هردو ترکیب PVA و PVB است [۲۱].

پلی آکریلاتها به صورت هوموپلیمرها (پلیمرهای آکریلیک اسید) و کوپلیمرها (کوپلیمرهای آکریلیک اسید با متاکریلیک اسید یا مونومرهای سیر نشده دیگر) بکار گرفته می شوند. از ویژگیهای پلی آکریلاتها تجزیه آنهاست که به صورت پلی الکترولیتهای آیونی مانند CMC عمل می کنند و در بسیاری از فرآورش سرامیکها کاربرد دارند. محملهای نوع وینیلی در جدول ۳ فهرست شده اند [۱۰].

#### انواع محملهای دیگر

علاوه بر محملهای پلیمری سلولزی و وینیلی، که به آنها اشاره شد، از لاتکسهای سنتزی نیز برای این منظور استفاده شده است [۲۲]. لاتکس سنتزی به پراکنندگی یک پلیمر در آب گفته می شود که برای تهیه آن معمولاً ۱۰۰ قسمت محمل پلیمری، ۲ قسمت امولسیون کننده، ۲۵/۰ قسمت الکترولیت و ۱۰۰ قسمت آب مصرف می شود. خصوصیات لاتکس با نوع و مقدار مواد خام اولیه، دمای پلیمر شدن تغییر می کند. بدین ترتیب، میزان تبدیل مونومر به پلیمر به محیطی بستگی دارد که لاتکس در آن ستر می شود.

محمل دیگری در فرآورش سرامیکها مصرف می شود که پس از انجام فرایند تشکیل می گردد و در تهیه آن از هیچ گونه حلال متعارفی نیز استفاده نمی شود. بدین ترتیب که مونومر خود به جای حلال بکار گرفته می شود و پس از ریخته گری به صورت پلیمر درسی آید. مثلاً، برای ریخته گری نواری دوغاب باریوم تینانات،  $(\text{BaTiO}_3)$ ، می توان از مونومر بوتیل متاکریلات به عنوان حلالی که خود پلیمر شدنی است و پراکنده سازی چون ایزوپروپوکسی تینان اولئات دی متیل متاکریلات

| گروه جانبی یا واحد تکرار شونده   | محمل، نوع  | گروه جانبی یا واحد تکرار شونده   | محمل، نوع  |
|--|--|--|--|
| $-CH_2CH_2O-$<br>$-CHCH_2CHCH_2-$<br><br>$-CH_2-$ ، $-COOCH_2$<br>$-CHCH_2CHCH_2-$<br> | محلول در مایعات غیر قطبی<br>پلی اتیلن گلیکول و پلی اتیلن اکسید، غیر یونی<br>پلی وینیل بوتیرال، غیر یونی<br>پلی متیل متاکریلات، غیر یونی<br>پلی وینیل فرمال، غیر یونی | $-OOCCH_2$<br>$-OH$<br>$-CONH_2$<br>$-CHCH_2-$<br><br>$-COOH$<br>$-CH_2CH_2NH-$ | محلول در آب<br>پلی وینیل استات، غیر یونی<br>پلی وینیل الکل، غیر یونی<br>پلی آکریل آمید، غیر یونی<br>پلی (وینیل پیرولیدون)، غیر یونی<br>پلیمرهای کربوکسیلیک، آنیونی<br>پلی اتیلن امین، غیر یونی |

اتحلال پذیری محلهای پلیمری

همان طور که پیش از این اشاره شد، بیشتر محلهای آلی مولکولهای پلیمری بلندتر تجزیرند. این پلیمرها پیکره‌های دارند که در آن اتحالی مانند کربن، اکسیژن و نیتروژن با پیوندهای کووالانسی به هم متصلند. به پیکره پلیمر گروههای جانبی در مقاطع تکراری در طول مولکول متصل شده است که ماهیت شیمیایی این گروهها تا حدی مشخص می‌کند که محمل در چه مایعی حل می‌شود. اگر گروههای جانبی بسیار قطبی باشند، محمل به احتمال زیاد در آب حل خواهد شد. آن دسته از محلهایی که در حلالهای آلی محلولند گروههای جانبی با قوتی متوسط دارند. در صورت غیر قطبی بودن این گروهها، محمل در مایعات غیر قطبی حل می‌شود.

قطبیت شیمیایی و در نتیجه میل ترکیبی به یک حلال شرط لازم برای انحلال پذیری محمل در حلال است ولی کافی نیست. گروههای جانبی یک درشت مولکول با گروههای جانبی درشت مولکول همجوار درگیر شده و در نتیجه پیوندهای نسبتاً نیرومندی بوجود می‌آید که باعث خاصیت چسبندگی در محمل می‌شود. حال اگر مولکولهای حلالی نتواند بر این پیوندهای بین مولکولی غلبه کند، محمل مزبور در

جدول ۴- فرمولندیهای ریخته‌گری غلظتی برای ورقه‌های ضخیم ( $> 0.25 \text{ cm}$ ) و نازک ( $< 0.25 \text{ cm}$ ) | ۱۰۱

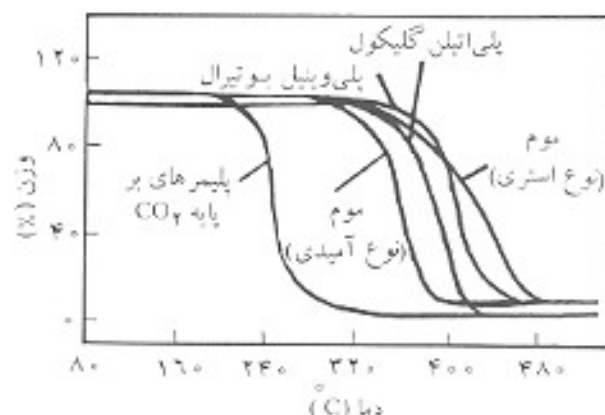
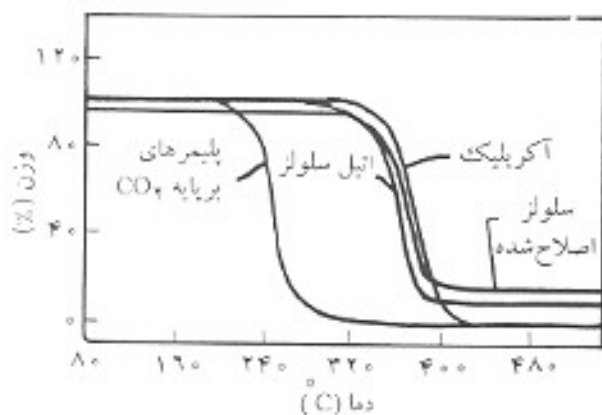
| جزء       | ضخیم                   | نازک                  |
|-----------|------------------------|-----------------------|
| محمل      | پلی وینیل بوتیرال، ۲/۰ | وینیل کلرید استات، ۱۵ |
| نرم‌کننده | پلی اتیل گلیکول، ۵/۶   | بوتیل بنزیل فتالات، ۱ |
| حلال      | تولوئن، ۳۵             | متیل اتیل کتون، ۸۵    |

اعداد داخل جدول نشان دهنده قسمت وزنی ترکیب در بودر سرامیک است.

بدهد. علاوه بر این پس از اضافه شدن محمل، درصد پلیمر در ماده خام باید کم باشد. از سوی دیگر، نباید گرانیروی تعلیق را بیش از مقدار لازم افزایش دهد. در هنگام ذخیره سازی یا استفاده از محمل، نباید خواص آن تغییر کند یا از دست برود. همچنین، محمل نباید باعث کند شدن تبخیر حلال گردد. به هنگام پخت ماده خام سرامیک، لازم است که محمل تجزیه شود و پس از سوختن چیزی از خود باقی نگذارد و علاوه بر آن گازهای حاصل از سوختن آن نباید محیط را آلوده کند. همه نمونه‌های محمل باید از خصوصیات کاملاً یکسانی برخوردار بوده و نسبت به اتسفر محیط خود حساسیتی نداشته باشند. در ضمن، از لحاظ اقتصادی استفاده از محمل باید سفرون به صرفه باشد، زیرا در برخی فرایندها مقدار زیادی از آن مصرف می‌شود. اشاره می‌شود که انتخاب یک محمل مناسب به روش شکل دهی نیز بستگی دارد.

در هنگام استفاده از محمل در فرایند ریخته‌گری نواری مسائل دیگری نیز باید مورد ملاحظه قرار گیرد که از آن جمله می‌توان به ضخامت مورد نظر ورقه خام، فراریت حلال، سطح سرامیک ریخته‌گری شده و همچنین مسائل مربوط به چسبندگی اشاره کرد. لذا، برای تهیه یک ورقه خام نازک باید حلال از فراریت زیادی برخوردار باشد و برعکس برای تهیه یک ورقه خام ضخیم از حلالهایی می‌توان استفاده کرد که فراریت کمتری دارند. محلول محمل حتماً باید با حلال هماهنگی داشته باشد. در جدول ۴ فرمولندیهای نمونه دوغاب برای ورقه‌های نازک و ضخیم نشان داده شده است (۱۰).

در بخش بعدی درباره برخی از ویژگیهای پاداشده به‌طور مفصّلتر بحث خواهد شد.



شکل ۶. منحنیهای TGA محملهای پلیمری بر پایه CO<sub>2</sub> در مقایسه با سایر محملهای پلیمری [۲۴].

آمریکایی درباره طبقه‌ای از محملهای پلیمری مطالعه کرده است که بر پایه دی‌اکسید کربن قرار دارند و نام تجاری آنها ۴۰ O-Pac است [۲۴]. پژوهشگران این شرکت در بررسی سوختن این طبقه از محملها متوجه شده‌اند که این مواد در هوا در دمای C ۳۰۰ کاملاً تجزیه می‌شوند. این دما نسبت به محملهای پلیمری معمولی C ۱۰۰ پایتتر است. همچنین، مشخص شده است که این محملها در اتمسفر بی‌اثری مانند نیتروژن و آرگون یا در اتمسفر کاهشنده‌ای چون هیدروژن در C ۳۶۰ کاملاً می‌سوزند. در فرایندهای زیر خلاء دمای سوختن محملهای تجاری یادشده حتی کمتر از C ۳۶۰ است.

محملهای بر پایه CO<sub>2</sub> به علت داشتن خصوصیات بارز از لحاظ سوختن، سرمایه‌های کاملاً خالص بوجود می‌آورند. در عین حال، احتمال ترک خوردن سرمایهک نیز با مصرف آنها کاهش می‌یابد. در هنگام مصرف این نوع محملها، معمولاً کمتر از ۵۰ ppm خاکستر پس از سوختن محمل خالص باقی می‌ماند. اگر ۲ درصد از این نوع محملها در سرمایهکها مصرف شود، خاکستر باقیمانده کمتر از حتی ۲ ppm خواهد بود. در موقع سوختن این محملها، گاز خطرناکی از آنها متصاعد نمی‌شود و تجزیه این مواد قابل کنترل است. این محملها در بسیاری از حلالهای قطبی آلی مانند استون، دی‌کلرومتان، اتیل استات، متیل اتیل کتون و متیل استات انحلال پذیرند. امولسیونهای آبی پایدار این محملها برای فرایندهای شکل‌دهی تر موجودند. در شکل ۶ منحنی تجزیه گرم‌اوزنی (TGA) این گونه محملها در مقایسه با محملهای از نوع سلولز، آکریلی، پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌وینیل بوتیرال و مومهای آمیدی و استری مشاهده می‌شود.

از تجزیه گرمایی محملها، که شامل تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA)، تجزیه گرم‌اوزنی (TGA) و تجزیه گرم‌مکانیکی (TMA) است، برای بررسی مکانیسم تجزیه گرمایی محملهای پلیمری استفاده

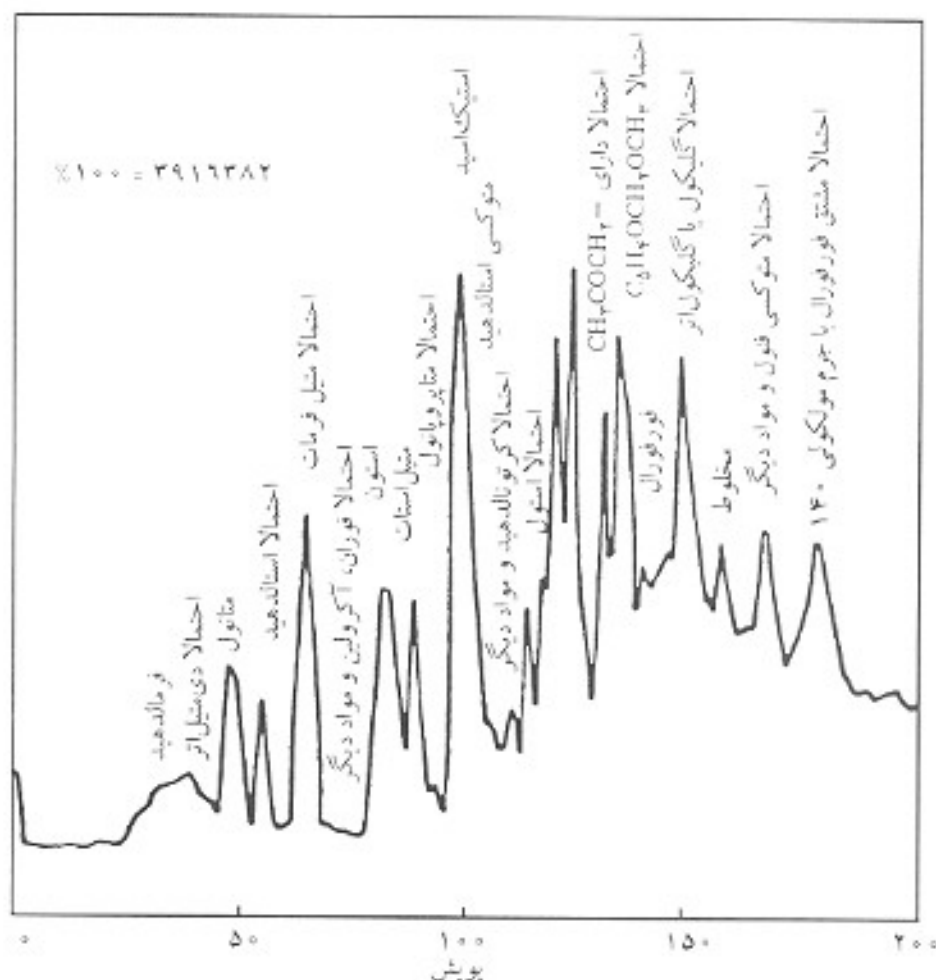
آن حلال حل نخواهد شد. این موضوع را می‌توان در سلولز و پلی‌وینیل الکل خالص بررسی کرد. اگر گروههای جانبی در این دو پلیمر تغییر نیابد، به علت نامحلول بودن در حلالها، به سادگی نمی‌توان از آنها استفاده کرد. از این رو، برای افزایش انحلال‌پذیری آنها باید گروههای جانبی این دو پلیمر حجیمتر شوند تا مقدار برهم‌کنش بین مولکولها کمتر گردد. به همین منظور، تقریباً بین ۱۲ تا ۲۰ درصد از گروههای OH در PVA به گروههای استیل تبدیل می‌شوند تا پلیمر جدید بتواند حتی در آب سرد نیز حل شود. در مورد سلولز باید گروههای هیدروکسی اتیل، متیل، کروکسی‌متیل یا هیدروکسی پروپیل در آن استخلاف شوند تا سلولز در آب قابل حل گردد. این گروهها نه تنها آبدوستند بلکه فضای بزرگی را برای نفوذ مولکولهای حلال در بین مولکولهای پلیمر بوجود می‌آورند.

#### سوختن محملها

چگونگی رفتار محملها به هنگام سوختن امری مهم است. محملها باید به راحتی در هنگام سوختن تجزیه شوند و چیزی از خود باقی نگذارند. در غیر این صورت، روی ماهیت سرمایهک حاصل اثر چشمگیری خواهند گذاشت. نکته مهم دیگر این است که محملها در هنگام سوختن نباید مواد آلوده‌کننده‌ای را بوجود آورند. عوامل خارجی مانند سرعت جریان گاز، سرعت گرم کردن و اندازه قطعه می‌تواند روی مکانیسم سوختن موثر واقع شوند.

به‌طور کلی، هنگام خروج محمل پلیمری از محیط باید روش پخت خاصی اعمال گردد تا تمام مواد آلی خارج شود و همچنین هنگام خروج حلال در قطعه پخت شده ترک ایجاد نشود.

تحقیقات زیادی روی عملکرد محملها در زمان سوختن انجام گرفته است. مثلاً، برای تهیه سرمایهکهای خالص یکی از شرکتهای



شکل ۷. اجزای حاصل از پیرولیز هیدروکسی پروپیل متیل سلولز که به وسیله طیف‌نگار جرمی مشخص شده است. جرم مولکولی هر جزء از روی شکل معین می‌شود [۲۴].

اطلاعات مشابهی درباره سوختن محلهای پلیمری بدست می‌آید. از این روش در دانشگاه MIT آمریکا برای شناسایی سطح مشترک بین ماده آلی و سرامیک در یک واکنش غیراکسیدی خروج محمل استفاده شده است [۲۴].

#### درجه حرارتی محلهای محلول در آب

درحالی که نقش محمل در فرآوری سرامیکها ایجاد استحکام لازم در ماده خام سرامیک است، ایجاد گرانیوی مناسب در محلول برای انجام آن فرایند نیز مورد نظر است. مثلاً، در فرایند ریخته‌گری دوغاب‌های گرانیوی دوغاب باید کم باشد، اما در فرایندهایی که مایع تحت عمل اکسوزن قرار می‌گیرد گرانیوی باید به اندازه کافی زیاد باشد. در غیر این صورت مایع به سادگی از توده سرامیکی جدا خواهد شد.

رتولوزی دوغابهای سرامیکی که در آنها محمل وجود دارد پیچیده است و معمولاً گرانیوی این دوغابها زیاد است. برای محلولهای

می‌شود. در ضمن، از روشهای دیگر نیز می‌توان برای مطالعه سوختن محمل استفاده کرد. مثلاً، ترکیب دو روش تجزیه گرمائوزنی و طیف‌نگار جرمی راه مناسبی برای بررسی سوختن محمل است.

TGA اطلاعات زیادی درباره سینتیک تجزیه در دسترس قرار می‌دهد، درحالی که طیف‌نگار جرمی در مورد تجزیه و شکست اجزای گازی حاصل اطلاعاتی در اختیار قرار می‌گذارد (شکل ۷). نتایج این بررسیها نشان می‌دهد که مکانیسم تجزیه بستگی به سرعت و اندازه ذرات شکسته شده دارد. قسمتی از اجزای شکسته شده محمل دوباره به هم متصل می‌شوند و جزء جدیدی با جرم مولکولی بیشتر بوجود می‌آورند که برای تجزیه آن به دماهای بالاتری احتیاج است. افزایش نضاعدی محصولات تجزیه با وزن مولکولی کم باعث افزایش فشار گاز می‌گردد که این عامل می‌تواند صدمات میکروساختاری در سرامیک ایجاد کند.

همچنین از طیف‌سنجی زیر قرمز انتقال لوریه (FTIR)

جدول ۵- درجه گرانیوزی محملهای محلول در آب [۶]

| نوع الکترودشیمیایی                | درجه گرانیوزی |      |       |    |         | نوع محمل                    |
|-----------------------------------|---------------|------|-------|----|---------|-----------------------------|
|                                   | خیلی زیاد     | زیاد | متوسط | کم | خیلی کم |                             |
| آنیونی و زیست تخریب پذیر          |               |      |       |    | *       | صمغ عربی                    |
| -                                 |               |      |       |    | *       | لپگوسولفوناتها              |
| -                                 |               |      |       |    | *       | لیکور لیگنین                |
| -                                 |               |      |       |    | *       | ملاسها                      |
| غیر یونی و زیست تخریب پذیر        |               |      |       |    | ←       | دکسترینها                   |
| غیر یونی                          |               |      |       |    | ←       | پلی (وینیل پیرولیدون)       |
| -                                 |               |      |       |    | ←       | پلی وینیل الکل              |
| -                                 |               |      |       |    | ←       | پلی اتیلن اکسید             |
| غیر یونی و زیست تخریب پذیر        |               |      |       |    | ←       | نشاسته                      |
| آنیونی                            |               |      |       |    | ←       | آکرلیکها                    |
| کاتیونی                           |               |      |       |    | ←       | پلی اتیلن امین              |
| غیر یونی و زیست تخریب پذیر        |               |      |       |    | ←       | متیل سلولوز                 |
| آنیونی و زیست تخریب پذیر          |               |      |       |    | ←       | سدیم کربوکسی متیل سلولوز    |
| غیر یونی و زیست تخریب پذیر        |               |      |       |    | ←       | هیدروکسی پروپیل متیل سلولوز |
| غیر یونی و زیست تخریب پذیر        |               |      |       |    | ←       | هیدروکسی اتیل سلولوز        |
| آنیونی و زیست تخریب پذیر          |               |      |       |    | ←       | سدیم آلزینات                |
| غیر یونی و کاتیونی                |               |      |       |    | ←       | آمونوم آلزینات              |
| غیر یونی                          |               |      |       |    | ←       | پلی آکریل آمید              |
| غیر یونی و زیست تخریب پذیر        |               |      |       |    | *       | اسکندر و گلوکان             |
| آنیونی و زیست تخریب پذیر          |               |      |       |    | *       | خزه ایرلندی                 |
| زیست تخریب پذیر                   |               |      |       |    | *       | صمغ زانتان                  |
| کاتیونی و زیست تخریب پذیر         |               |      |       |    | *       | گالاکتومانان کاتیونی        |
| غیر یونی و زیست تخریب پذیر        |               |      |       |    | *       | صمغ کنیرا                   |
| -                                 |               |      |       |    | *       | صمغ لوبیای ااقیا            |
| -                                 |               |      |       |    | *       | صمغ کارابا                  |
| آنیونی، کاتیونی و زیست تخریب پذیر |               |      |       |    | ←       | صمغ گار                     |

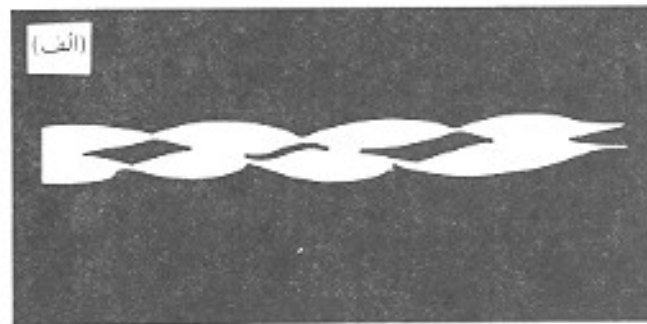
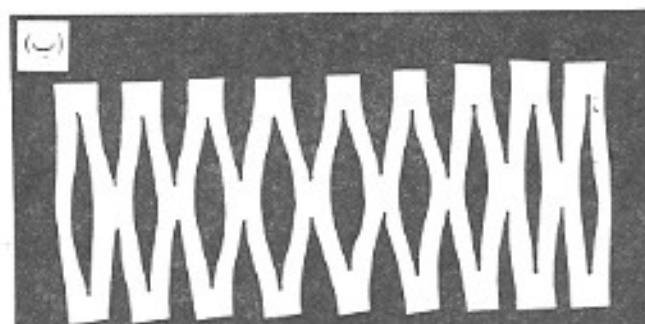
ریخته‌گری غلتکی استفاده می‌شود.

کاربرد محملهای پلیمری در تهیه سرامیکهایی با اشکال پیچیده در صنعت، تهیه سرامیکهای با اشکال پیچیده برای کاربردهای ویژه مورد نیاز است. برای این منظور لازم است که از محملهای پلیمری مخصوص استفاده شود. این گونه محملها باید دارای خصوصیات زیر باشند:

- نسبت ترکیبی محمل به پودر سرامیک باید دارای محدوده وسیعی باشد تا بتوان مخلوطی کاملاً یکنواخت بدست آورد.
- استحکام ماده خام باید زیاد باشد.

آبی محملها می‌توان یک درجه گرانیوزی تعریف کرد که در آن برای هر محمل یک محدوده گرانیوزی وجود خواهد داشت. انتخاب هر محمل ویژه‌ای باید بر حسب نوع فرایند سرامیکها صورت گیرد. مثلاً، در فرایندهای شکل‌دهی پلاستیک نیاز به محملهای با گرانیوزی زیاد است، درحالی که برای فرایندهایی مانند خشک‌کردن افشانه‌ای یا ریخته‌گری غلتکی از محملهای با گرانیوزی کم استفاده می‌شود. در جدول ۵ درجه گرانیوزی انواع محملهای محلول در آب فهرست شده است [۶] همان‌طور که مشاهده می‌شود، از محملهای نوع آکرلیک و وینیلی با گرانیوزی متوسط برای فرایندهایی مانند





شکل ۸. سرامیکهای آلومین: (الف) ماریچ و (ب) توری شکل [۵].

همه این عوامل باید به دقت بررسی شود.

#### مراجع

- 1 Omatete O. O. et al; *Ceram. Bull.*; **70**, 10, 1641-46, 1991.
- 2 Chan K. K. and Shanefield D. L.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **68**, 854-55, 1989.
- 3 Ruosen A.; *Organic Additives in Ceramic Manufacturing*, Clf/Ber. KG. 68, 10/11, 519-527, 1991.
- 4 Hench L. and Ulrich D.; *Science of Ceramic Chemical Processing*; Wiley-Interscience, New York, 458, 1986.
- 5 Mizuno K., Takat M. and Yanagida H.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **57**, 5, 519-521, 1978.
- 6 Onoda G. Y.; *Ceramic Processing Before Firing*; Wiley-Interscience, New York, 235-251, 1978.
- 7 Pincus A. G. and Hipley L. E. S.; *Ceram. Ind.*; **92**, 4, 106, 1969.
- 8 Treischel C. C. and Emrich E. W.; *J. Am. Ceram. Soc.*; **29**, 5, 129-32, 1946.
- 9 Sarkar N. and Greminger G. K.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **62**, 11, 1230-5, 1983.
- 10 Moreno R.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **71**, 11, 1647-57, 1992.
- 11 Whitemore J. W.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **23**, 11, 427, 1944.
- 12 McNamara E. P. and Comfora J. E.; *J. Am. Ceram. Soc.*; **28**, 1, 25-31, 1945.
- 13 Wild A.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **33**, 12, 368-70, 1954.
- 14 Knapp T.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **33**, 1, 11, 1954.
- 15 Thurmayer H.; *Ceramic Fabrication Processes*, Kingery W. D., MIT and Wiley, 1958.

شکل سرامیک پس از پخت باید کاملاً حفظ شود.

دستیابی به محملهای دارای خصوصیات یادشده اسری مشکل است، اما لاستیک پلی اولفین کلردار تا حدودی از این خصوصیات برخوردار است. در این ماده میزان کلر بین ۲۰ تا ۴۰ درصد است [۵]. این محمل راه که رزینی گرمانرم است، می توان از راه کلردار کردن پلیمر یا کولیمیری مانند پلی اتیلن یا پلی پروپیلن بدست آورد. مثلاً، ورقه‌ای با غلظت زدن مخلوط پودر آلومین (۹۰ درصد) و این محمل (۱۰ درصد) بدست می آید که کاملاً انعطاف پذیر است و آن را بسادگی می توان با قیچی به هر شکل دلخواهی برید. همچنین، سرامیکهایی با شکلهای ماریچ و توری مطابق شکل ۸ تهیه می شوند که استحکام مکانیکی و اندازه‌های دقیق دارند. علاوه بر این، رزینهای فونکی به عنوان محمل حتی در تهیه سرامیکهایی به مراتب پیچیده تر از سرامیکهای یادشده با استفاده از فرایند قالبگیری تزریقی مصرف می شوند [۵، ۲۵]. سرامیکهای متخلخل با استفاده از سدیم کربوکسی متیل سلولز یا پلی استیرن استفنجی بدست می آید. بدین ترتیب که پودر سرامیک با یکی از این گونه محملها مخلوط شده و سپس پخت می شود. چگالی محصول نهایی را می توان از راه محاسبه وزن ماده پلیمری افزوده شده کنترل کرد [۲۶].

#### نتیجه گیری

با توجه به اینکه محملها در میان مواد افزودنی بیشترین مصرف را در فرآوری سرامیکها دارند، انتظار می رود که بیشترین تحقیقات نیز در این زمینه صورت گرفته باشد، ولی مشاهده شده است که استفاده از آنها بیشتر به صورت تجربی است تا علمی. بنابراین، انتخاب محمل برای فرایند مورد نظر باید با دقت انجام گیرد و در این جهت تبادل نظر بین متخصصان رشته‌های شیمی و سرامیک می تواند نتایج مطلوبتری را در برداشته باشد. بدون شک در انتخاب محملها، موضوع خروج آسان آنها از قطعه بدون ایجاد عیب و نقص، کمیت و بیشینه مقدار مصرف، قیمت مناسب، غیرحساس بودن محیط فرآوری و غیره اهمیت دارد که

- 22 Gurak N. R., Jesty P. L. and Thompson R. J.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **66**, 10, 1995-96, 1987.
- 23 Landham R. R. et al.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **66**, 10, 513-16, 1987.
- 24 Sheppard L. M.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **69**, 5, 1990.
- 25 Hashimoto K. et al.; *Jpn. Pat.* 196, 605; November 25, 1975.
- 26 Kojima H. et al.; *Jpn. Pat.* 34,607, April, 1975.

- 16 Levine S.; *Ceram. Age*; **72**, 1, 39-42, 1960.
- 17 Smith T. A.; *Trans. Br. Soc.*; **61**, 9, 523, 1962.
- 18 Teter A. R.; *Ceram. Age*; **82**, 8, 30-32, 1966.
- 19 Sarkar N.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **24**, 1073, 1979.
- 20 Thompson J. J.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **42**, 9, 480-33, 1963.
- 21 Cima M. J. and Lewis J. A.; *Ceramic Transactions*; **1**, American Ceramic Society, USA, 567-74, 1988.