



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54743 (13) U
(51) МПК (2009)
C04B 35/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОКСИДНО-ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ШЛІКЕРНОГО ЛИТТЯ

1

2

(21) u201004953

(22) 26.04.2010

(24) 25.11.2010

(46) 25.11.2010, Бюл.№ 22, 2010 р.

(72) ФЕДУШИНСЬКА ЛЮБОВ БОГДАНІВНА,
ЯРЕМКО ЗІНОВІЙ МИХАЙЛОВИЧ, СОЛТИС МИ-
ХАЙЛО МИКОЛАЙОВИЧ

(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

(57) 1. Спосіб одержання оксидно-полімерної композиції для шлікерного лиття, за яким керамічний порошок редиспергують у розчині частково нейтралізованого аніонного поліелектроліту, який **відрізняється** тим, що як керамічний матеріал використовують оксид алюмінію 48-52% з розміром частинок до 1 мкм, а як аніонний поліелект-

роліт - поліметакрилову кислоту з молекулярною масою 50-60 тис. і концентрацією $4 \pm 0,1\%$, яка відповідає початку структуроутворення у водному розчині, а нейтралізацію макромолекул поліметакрилової кислоти здійснюють або гідроксидом калію у межах 80-100% карбоксильних груп, або триетаноламіном у межах 60-80% карбоксильних груп, причому одержану композицію обробляють ультразвуком з частотою 22 кГц протягом 30 хв.

2. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що керамічний матеріал редиспергують у бінарному розчині поліметакрилова кислота з концентрацією $4 \pm 0,1\%$ - силікат калію з концентрацією 2-3% і обробляють ультразвуком з частотою 22 кГц протягом 30 хв.

Корисна модель відноситься до керамічної промисловості і може бути використана для одержання стабільних керамічних суспензій - композицій на основі оксидів металів для формування виробів методом шлікерного лиття у гіпсових або інших капілярно-активних формах.

Керамічні вироби на основі оксидів металів знаходять широке застосування у виготовленні конструктивних і багатофункціональних матеріалів із заданими хімічним складом, структурою, мікроструктурою і властивостями [Крупа А.А., Городов В.С. Химическая технология керамических материалов. - К.: Вища школа, 1990 - 398с; Керамика из высокоогнеупорных окислов / Под ред. Д.Н.Полубояринова. - М.: Металлургия, 1977. - 304с]

Відомо, що колоїднодисперсні структури, сформовані в об'ємі керамічного шлікера, матрично відображають структуру напівфабрикатів, а також структуру, фізико-хімічні і технологічні властивості готового керамічного виробу [Купrienko П.И., Русько Ю.А. Регулирование структурообразования и технологических свойств керамического шликера // Международный научно-

производственный журнал «Керамика: наука и жизнь». - Киев - 2008. - С.42-48].

Під час виготовлення шлікера необхідно забезпечити низьку в'язкість і високу агрегативну стабільність системи за максимально високої концентрації твердої фази, малу швидкість седиментаційного розшарування, високу міцність виробу у висушеному стані та інші параметри, які, головню, визначаються процесами структуроутворення у системі.

Відома стабільна у діапазоні рН 5-9 дисперсія оксиду алюмінію з вмістом твердої фази 40-60% мас, одержана диспергуванням порошку у водному середовищі у присутності лимонної або винної кислоти, в'язкість якої змінюється від 1,245 Па·с за швидкості зсуву 10 с^{-1} до 0,243 Па·с за швидкості деформації 100 с^{-1} [Патент UA №87614, МКП C017F/02, B01F17/00, опубл. 27.07.2009. Дисперсія оксиду алюмінію, спосіб її одержання та застосування]. Дисперсія знаходить застосування для створення покриття на скляних, керамічних та металевих поверхнях.

Недоліком цієї дисперсії є схильність до желатинування через низьке значення дзета-потенціалу (менше, ніж -15 мВ), набагато кращі

UA (19) 54743 (13) U

результати можуть бути досягненні у діапазоні дзета-потенціалу від -25 до -40мВ.

Відома шлікерна суспензія на основі складних оксидів металів із вмістом твердої фази до 30% об., одержана суспендуванням керамічного порошку у водному середовищі у присутності диспергатора, в'язкість якої менше 3Па·с в діапазоні деформацій зсуву від 0,6 до 120с⁻¹, з межею течії за Бінгамом менше 23Па, дзета-потенціал частинок порошку змінюється в межах від -10 до -40мВ або +10 до +40мВ залежно від природи диспергатора, пасиватора та органічної зв'язки [Заявка RU №97105026, МПК C04B35/00, C04B35/468, опубл. 24.04.1999. Керамическая шликерная композиция и способ ее приготовления].

Недоліком цієї суспензії є недостатня стабільність системи через необхідність додавання однієї або декількох присадок, що ускладнює відтворюваність властивостей готових виробів.

Найближчою за технічною суттю до пропонованої корисної моделі є шлікерна композиція, яка включає до 70% мас. керамічного матеріалу, дисперсії співполімера акрилату, метилакрилати з двоосновною кислотою, етиленгліколь, співполімер вінілацетата з малеїновою кислотою, в якому частина карбоксильних груп нейтралізована аміаком, складні полімерні ефіри та акрилатний поліелектроліт або полівініловий спирт [Патент RU №2045496, МПК C04B35/00, C04B103/30, C04B103/40, опубл. 10.10.1995. Состав шликера для изготовления керамических пленок].

Шлікерна композиція забезпечує достатньо високу якість керамічних плівок, але складний багатокомпонентний вміст співполімерів і полімерів, щонайменше 6 компонентів із певними вимогами до їхніх властивостей, зумовлює складність регулювання структури шлікера через сукупну дію компонентів, яка не підпорядковується правилу адитивності.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб одержання оксидно-полімерної композиції для шлікерного лиття шляхом редиспергування керамічного порошку у водному розчині частково іонізованого аніонного поліелектроліта або шляхом редиспергування порошку у водному розчині аніонного поліелектроліта у присутності силікату калію та обробці одержаної композиції ультразвуком, що дозволить регулювати процеси структуроутворення у системі, забезпечить одержання якісних напівфабрикатів з достатньо високою відтворюваністю властивостей та знизить вартість композиції.

Поставлена задача вирішується так, що у способі одержання оксидно-полімерної композиції для шлікерного лиття, за яким керамічний порошок редиспергують у розчині частково нейтралізованого аніонного поліелектроліту, де як керамічний матеріал використовують оксид алю-

мінію 48-52%, а як аніонний поліелектроліт - поліметакрилову кислоту з молекулярною масою 50-60тис. і концентрацією 4±0,1%, яка відповідає початку структуроутворення у водному розчині поліелектроліту, і обробляють ультразвуком з частотою 22кГц. При цьому нейтралізацію макромолекул поліметакрилової кислоти здійснюють або гідроксидом калію у межах 80-100 % карбоксильних груп, або триетаноламіном у межах 60-80% карбоксильних груп. Інший варіант вирішення поставленої задачі забезпечується шляхом редиспергування оксиду алюмінію у бінарному розчині поліметакрилова кислота з концентрацією 4±0,1%, - силікат калію з концентрацією 2-3% і обробкою ультразвуком з частотою 22кГц.

Суттєвими відмінностями запропонованого способу одержання оксидно-полімерної композиції для шлікерного лиття, які дозволять створити шлікерну композицію з високою стабільністю системи, однорідністю топологічної структури та одержати якісні керамічні напівфабрикати, є:

1. Проведення редиспергування порошку оксиду алюмінію у водному розчині частково нейтралізованої поліметакрилової кислоти з молекулярною масою 50-60тис. із концентрацією, яка відповідає початку структуроутворення поліелектроліту у воді.

2. Використання гідроксиду калію або триетаноламіну для нейтралізації карбоксильних груп поліметакрилової кислоти.

3. Проведення редиспергування порошку оксиду алюмінію у бінарному розчині поліметакрилова кислота - силікат калію.

4. Обробка оксидно-полімерної композиції ультразвуком.

Одержання запропонованої композиції можна проілюструвати такими прикладами.

Приклад 1.

До 24,5мл іонізованої води додаємо 67мл попередньо приготовленого 6% розчину поліметакрилової кислоти (ПМАК) з молекулярною масою 55 тис, додаємо 8,5мл 5 N розчину гідроксиду калію,- одержуємо 100мл 4% розчину ПМАК зі ступенем нейтралізації карбоксильних груп 0,9. Одержаний розчин перемішуємо протягом 30хв. для досягнення рівноважного стану. У приготовлений розчин вносимо 100г порошку оксиду алюмінію з середнім радіусом частинок 0,7мкм. Одержану суспензію перемішуємо механічно 15хв. для рівномірного розподілу порошку в об'ємі розчину і обробляємо ультразвуком з частотою 22кГц протягом 30хв.

Реологічні і технологічні параметри одержаної композиції наведені у табл. 1. Для порівняння подані властивості композицій з однаковою концентрацією поліметакрилової кислоти та іншими ступенями нейтралізації карбоксильних груп.

Таблиця 1

Реологічні та технологічні параметри оксидно-полімерних композицій з різним ступенем нейтралізації макромолекул ПМАК гідроксидом калію

Ступінь нейтралізації макромолекул ПМАК	Коефіцієнт структуроутворення	Міцність структури за Бінгамом Па	В'язкість суспензій при зруйнованій структурі, Па·с	Стійкість проти розшарування, у. о.	Набір маси, г	Якість напівфабрикату
0,9	1,69	32	1,78	13	2,07	задовільна
0,2	2,15	20	0,74	7	0,71	набір нерівномірний
0,4	1,91	23	1,33	9	1,06	набір нерівномірний
0,6	1,72	28	1,46	12	1,91	задовільна
0,8	1,38	34	1,96	14	2,05	задовільна
1,0	1,10	40	2,21	17	1,59	набір нерівномірний

Приклад 2.

До 15,6мл іонізованої води додаємо 80мл попередньо приготовленого 5% розчину ПМАК з молекулярною масою 55тис, додаємо 4,4мл триетаноламіну, одержуємо 100мл 4% розчину ПМАК зі ступенем нейтралізації карбоксильних груп 0,7. Одержаний розчин перемішуємо протягом 30 хв. для досягнення рівноважного стану. У приготовлений розчин вносимо 100 г порошку оксиду алюмінію з середнім радіусом частинок

0,7мкм. Одержану суспензію перемішуємо механічно протягом 15хв. для рівномірного розподілу порошку в об'ємі розчину і обробляємо ультразвуком з частотою 22кГц протягом 30хв.

Реологічні і технологічні параметри одержаної композиції наведені у табл.2. Для порівняння подані властивості композицій з однаковою концентрацією поліметакрилової кислоти та іншими ступенями нейтралізації карбоксильних груп.

Таблиця 2

Реологічні та технологічні параметри оксидно-полімерних композицій з різним ступенем нейтралізації макромолекул ПМАК триетаноламіном

Ступінь нейтралізації макромолекул ПМАК	Коефіцієнт структуроутворення	Міцність структури за Бінгамом, Па	В'язкість суспензій при зруйнованій структурі, Па·с	Стійкість проти розшарування, у. о.	Набір маси, г	Якість напівфабрикату
0,7	1,63	32	1,57	13	2,01	задовільна
0,2	2,15	20	0,74	7	0,71	набір нерівномірний
0,4	1,91	23	1,33	9	1,06	набір нерівномірний
0,6	1,72	28	1,46	12	1,91	задовільна
0,8	1,38	34	1,96	14	2,05	задовільна
1,0	1,10	40	2,21	17	1,59	набір нерівномірний

Приклад 3.

До 23мл іонізованої води додаємо 67мл попередньо приготовленого 6% розчину ПМАК з молекулярною масою 55тис, додаємо 10мл 25% розчину силікату калію, одержуємо 100мл бінарного розчину, який містить 4% ПМАК і 2,5% силікату калію. Одержаний розчин перемішуємо протягом 30хв. для досягнення рівноважного стану. У приготовлений розчин вносимо 100 г порошку оксиду алюмінію з середнім радіусом частинок

0,7мкм. Одержану суспензію перемішуємо механічно 15хв. для рівномірного розподілу порошку в об'ємі розчину і обробляємо ультразвуком з частотою 22кГц протягом 30хв.

Реологічні і технологічні параметри одержаної композиції наведені у табл.3. Для порівняння подані властивості композицій з однаковою концентрацією поліметакрилової кислоти при інших концентраціях силікату калію у системі.

Таблиця 3

Реологічні та технологічні параметри
оксидно-полімерних композицій з різним вмістом силікату калію

Вміст силікату калію, % мас.	Коефіцієнт структуроутворення	Міцність структури за Бінгамом, Па	В'язкість суспензій при зруйнованій структурі, Па·с	Стійкість проти розшарування, у. о.	Набір маси, г	Якість напівфабрикату
2,5	2,57	35	1,95	21	2,08	задовільна
1	2,15	22	0,95	9	1,40	набір нерівномірний
2	2,46	31	1,73	18	1,83	задовільна
3	2,60	36	2,24	22	2,09	задовільна
5	3,90	75	2,91	25	2,61	набір нерівномірний
7	3,85	69	2,72	25	2,55	набір нерівномірний

Структурно-механічні властивості оксидно-полімерних композицій оцінювали за коефіцієнтом структуроутворення, який визначали за відношенням ефективних в'язкостей системи за швидкостями деформації 4,5 і 81с⁻¹, міцністю структури за Бінгамом та в'язкістю максимально зруйнованої структури. Технологічні властивості шлікерної суспензії характеризували їхньою стійкістю проти седиментаційного розшарування за відношенням об'єму шлікеру до об'єму відшарованої рідини та набором маси на гіпсові стержні діаметром 1,5см на висоту 3см протягом 5хв. За ступенем рівномірності набору шлікера по висоті гіпсових стержнів візуально оцінювали якість керамічних напівфабрикатів.

Оксидно-полімерні композиції задовільної якості отримані у випадку внесення порошку оксиду алюмінію у 4% розчин ПМАК зі ступенем нейтралі-

зації карбоксильних груп або гідроксидом калію у межах 0,8-1,0 (див. табл.1) або ступенем нейтралізації карбоксильних груп триетаноламіном у межах 0,6-0,8 (див. табл.2) або у бінарну суміш ПМАК-силікат калію з вмістом силікату калію в межах 2-3% мас. Заявлений спосіб приготування оксидно-полімерної композиції забезпечує високу однорідність топологічної структури шлікера внаслідок редиспергування вихідного порошку оксиду алюмінію до первинних частинок, збільшення щільності їхньої укладки, підвищення міцності структури за Бінгамом та стійкості проти розшарування.

Порівнюючи запропонований спосіб з прототипом, треба зазначити, що він економічніший і простіший у практичній реалізації, бо крім оксиду алюмінію включає щонайменше 2 додаткові компоненти, що підтверджує одержання передбачуваного технічного результату.