

کاربرد پلیمرها بعنوان بایندر برای بهبود استحکام در آمیزه خام ظروف چینی

علی آراسته نوده

قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان، گروه مهندسی شیمی

پيام‌نگار: aliarastehnodeh@yahoo.com

چکیده

امروزه تولید چینی مظروف به شکل گسترده‌ای از حالت سنتی به حالت پیشرفته با تکنولوژی مدرن فشردن گرانول با رطوبت کمتر از ۳ درصد تا مرز ۳۰۰ بار فشار تغییر یافته است و استفاده از پلیمرها در این میان جهت ایجاد استحکام در گرانولها و قطعات پرس شده به یک نیاز تبدیل شده است. در این مقاله به جهت انتخاب و چگونگی استفاده از این پلیمرها، ابتدا نحوه سوختن دو نوع پلیمر عمده پلی ساکارید و پلی وینیل الکل بررسی شده و سپس این مواد با درصد‌های مختلف به ترکیب بدنه اضافه می‌شود و در دماهای متفاوت، پخت و استحکام آنها اندازه گیری می‌گردد. نتایج نشان می‌دهند که با افزودن ۰/۶ درصد پلی وینیل الکل در زنجیره‌های متفاوت می‌توان به استحکام مناسب در قطعات پرس شده دست یافت به شرط آنکه با پخت در کوره‌ای با شرایط اکسیدی تا دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و خروج گازهای سوختی، بتوان عوارض ناشی از مصرف آنها را حذف نمود.

کلمات کلیدی: بایندر، پلی وینیل الکل، چینی مظروف، استحکام خام، پرس ایزواستاتیک

۱- مقدمه

پلی ساکاریدها (PS)، یک سری مولکولهای بزرگ هیدرو کربنی می‌باشند که از پیوند یافتن مولکولهای ساده مونو ساکارید (نظیر شکر) ساخته می‌شوند. آنها در مقایسه با مونو ساکاریدها، جرم مولکولی یکنواختی ندارند و در آب به آسانی حل نمی‌شوند و یا خیلی کم حل می‌شوند. گروه خاصی از پلی ساکاریدها بسته به منشأ و اعمالی که روی آنها صورت می‌گیرد در صدهایی از دکسترین (ناشی از تجزیه نشاسته)، پکتین (ژلاتین گیاهی) با جرم مولکولی ۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ می‌باشند [۱].

پلی وینیل الکل، دارای فرمول کلی $(-CH_2-CH(OH))_n$ با جرم مولکولی ۱۳۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰، پلیمرهای وینیل الکی هستند که نمی‌توانند به شکل آزاد وجود داشته باشند و بوسیله پلیمریزاسیون

مواد آلی و پلیمرهای مصنوعی امروزه بعلاوه خواص اتصال دهنده‌گی خوب، موارد مصرف وسیعی در صنعت سرامیک پیدا کرده‌اند. بطورمثال مشتقات سلولوز در لعابها و مشتقات پلی وینیل الکل در بدنه‌های سرامیکی کاربرد فراوانی در این صنعت دارند. برای پرسهای ایزواستاتیک، بایندهایی با ترکیب پلی ساکاریدها و پلی وینیل الکلها بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلی وینیل الکل‌های مورد استفاده نیز انواع مختلفی هستند که تفاوت‌های آنها در زنجیره و درجه پلیمریزاسیون آنهاست که عاملی برای تغییر گرانشی محلولهای آنها می‌باشد که رفتار متفاوتی در طی فرایند شکل دهی و پخت نشان می‌دهند.

پایدار وینیل استات‌ها و بدنبال آن هیدرولیز پلی وینیل استات تولید می‌شوند. این ترکیبات در آب حل می‌شوند ولی در بسیاری از حلال‌های دیگر حل نمی‌گردند و سرعت انحلال آن بستگی به درجه پلیمریزاسیون، درجه حرارت آب و شدت تلاطم مایع دارد. درجه هیدرولیز و وزن مولکولی محصولات پلی وینیل الکل در خواص کاربردی آن نقش اساسی دارد. با توجه به درجه صابونی شدن (هیدرولیز) میزان گروه‌های استیل آن مشخص می‌گردد. این گروه‌ها نیز بر روی رفتار بایندر نقش مربوط به خود را دارند. بایندر با درجه هیدرولیز پایین‌تر، انحلال‌پذیری بیشتری در آب از خود نشان می‌دهد [۲].

در تولید چینی مطروف به روش پرس ایزواستاتیک، در عوض استفاده از دوغابی حاوی ۲۰٪ آب و ریخته‌گری در قالب گچی که در روش سنتی استفاده می‌شد، دوغاب در اسپری خشک‌کن افشانه‌ای (درایر) به گرانولی با رطوبت حدود سه درصد تبدیل می‌شود و توسط پرس ایزواستاتیک با فشار حدود ۳۰۰ بار شکل دهی می‌گردد و پس از آن، لبه‌های تیز توسط دستگاه پرداخت بوسیله ابر مرطوب ازبین می‌روند [۳]. در این روش پلیمرها بعنوان چسب (بایندر)، به منظور افزایش استحکام خمشی گرانولها و همچنین ظروف پرس شده به کار می‌روند. استحکام گرانولها باید طوری تنظیم گردد که در هنگام جابجایی شکسته نشوند، زیرا علاوه بر اینکه دانه بندی تنظیم شده توسط خشک‌کن افشانه‌ای را تا حدی تغییر می‌دهند، ایجاد غبار می‌کنند که مشکلاتی را در حین پرس شدن ایجاد خواهند نمود. علاوه بر این، استحکام قطعه نهایی پرس شده باید به حدی باشد که ضمن سقوط از قالب بر روی نوار نقاله، جابجایی، پرداخت و بارگیری ترک نخورد. همچنین انحلال‌پذیری بایندر باید طوری باشد که در هنگام پرداخت در آب حل نشود و ازبین نرود زیرا باعث کاهش استحکام و ایجاد ترک در قطعات تولیدی می‌گردد.

کمترین حد استحکام لازم برای قطعه نهایی در عملیات پرس، پرداخت، بارگیری و پخت، ۳۰۰ نیوتن بر سانتیمتر مربع تعریف شده است. مقداری از این استحکام توسط رس‌های موجود تأمین می‌گردد اما بعلت فقدان موادرسی به حد کافی و نیز رطوبت کافی گرانولها که از عوامل اصلی شکل دهی در روش‌های سنتی می‌باشد، استحکام لازم و در نتیجه شکل‌گیری مناسب صورت نمی‌پذیرد که

با استفاده از بایندها این استحکام و در نتیجه شکل‌گیری مناسب حاصل خواهد شد. می‌توان گفت پلیمرها وظیفه کائولن‌ها و بنتونیت‌ها در روش‌های سنتی (شکل دهی به روش فرمینگ و ریخته‌گری) به منظور شکل دهی را انجام می‌دهند.

پلیمری که بعنوان بایندر به دوغاب اضافه می‌شود در عملیات خشک‌کن افشانه‌ای همراه آب به سطح گرانول می‌آید، آب از سطح تبخیر می‌گردد و فیلمی از بایندر سطح گرانول را می‌پوشاند. بنابراین بسته به دانه بندی نهایی گرانولها مقدار ثابتی بایندر همواره سطح گرانول را می‌پوشاند [۳].

علاوه بر خواص مکانیکی مطلوب، توجه بیشتری به خواص سوختن بایندهای موقتی لازم است. با توجه به نیاز به اکسیژن در حین فرایند پخت، اکسیداسیون ترکیبات آلی باعث کمبود اکسیژن و پیرولیز جزئی اجزای آلی و ایجاد دوده می‌شود و عیب "هسته سیاه" را سبب می‌گردد. اکسیداسیون و احتراق مناسب و یا احتراق کامل در هنگام پخت با کمترین مقدار نشر گاز، از خصوصیات ضروری است که در هنگام استفاده از بایندر باید به آن توجه شود.

با توجه به انتظاری که از یک بایندر در حین فرایند تولید داریم یک بایندر خوب باید دارای مشخصات زیر باشد:

الف - ایجاد یک محلول خوب و همگن

ب - پرس شونده‌گی مناسب

ج - ایجاد استحکام مناسب و مستحکم

د - ایجاد استحکام خام بالا برای بدنه پرس شده

ه - نجسیدن ذرات گرانول به قالب

و - نداشتن انبساط در بدنه‌های پرس شده بعد از اتمام فشار پرس

ز - نداشتن اثرات منفی روی چگالی نهایی

ح - جدایش مناسب

ط - احتراق مناسب

۲- روش آزمایش

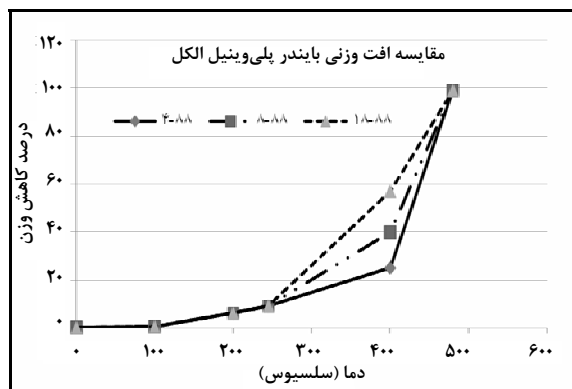
بایندهای مورد آزمایش عبارت‌اند از بایندر PSI با پایه پلی ساکارید و نیز بایندر موویول محصول شرکت هوخست (Hoechst) آلمان با پایه پلی وینیل الکل با درجه هیدرولیز ۸۸ و زنجیره‌های متفاوت که به خاطر سهولت براساس ویسکوزیته محلول ۴ درصد آن به ترتیب از کوتاهترین زنجیره به بلندترین زنجیره، ۴-۸۸، ۸-۸۸ و ۱۸-۸۸

نامیده می‌شوند.

برای بررسی میزان استحکام از ترکیب بدنه با ۵۰٪ رس، ۲۵٪ سلیسیس و ۲۵٪ فلدسپات استفاده شده است. در هر مرحله ۹۴۰ گرم آب، ۵ گرم سیلیکات سدیم (رواناساز) و ۲ کیلوگرم از این ترکیب بدنه، با یکدیگر مخلوط می‌شوند و مخلوط یکنواختی با چگالی ۱/۶۹ گرم بر سانتیمتر مکعب به دست می‌آید. برای به دست آوردن محلول بایندها، ابتدا آب، تا ۹۰ درجه سلسیوس حرارت داده می‌شود و سپس بر اساس وزن آب ۴٪ بایندها به آن اضافه می‌گردد. این محلول در مراحل مختلف آزمایش به مخلوط مواد اضافه می‌گردد. مخلوط دوغاب و بایندها، توسط لوحهای گچی آب‌زدایی می‌شود و گلی با رطوبت ۱۶٪ بدست می‌آید که توسط دستگاه اکسترودر بصورت میله‌های مکعب مستطیل با ابعاد ۱۰×۱۵×۵ سانتی متر شکل داده می‌شود و این میله‌ها برای اندازه‌گیری استحکام خام تا دمای مورد نظر حرارت داده می‌شوند و پس از سرد شدن، استحکام نمونه‌ها با دستگاه استحکام سنج سه نقطه‌ای نچ (Netsch, tester, 401) با اندازه‌گیری مقطع شکست و فاصله دو تکیه‌گاه و نیروی حاصل از شکست اندازه‌گیری می‌گردد. برای دقت در این اندازه‌گیری سه نمونه استحکام‌سنجی می‌شود و میزان متوسط آنها ثبت می‌گردد.

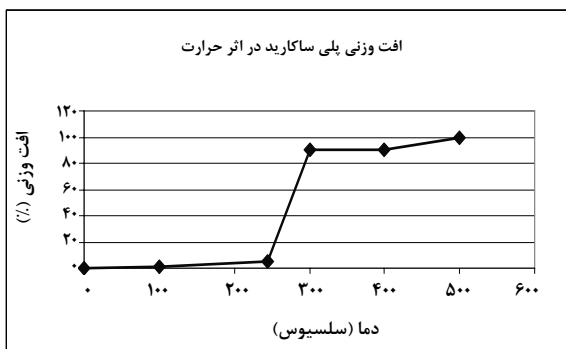
برای بررسی نحوه سوختن بایندها، ۱۰۰ گرم بایندها خشک را ابتدا وزن می‌کنند و سپس در دمای مورد نظر حرارت می‌دهند و مجدداً توزین می‌نمایند.

میزان افت وزن در اثر حرارت از رابطه (وزن ثانویه/گرم) - (۱۰۰) محاسبه می‌شود.



شکل ۱- بررسی رفتار تجزیه شدن بایندها پلی‌وینیل‌الکل با ۳ زنجیره متفاوت

شکل (۱) نشان می‌دهد که سوختن پلی‌وینیل‌الکل از ۲۴۵ درجه شروع می‌شود و در ۵۰۰ درجه به حداکثر خود می‌رسد و در ۵۵۰ درجه کامل می‌گردد و نوع زنجیره طولانی‌تر آن، در فاصله ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس سریعتر می‌سوزد و حدود ۶۰٪ افت وزنی ایجاد می‌کند که خروج گازهای حاصل از سوختن سریع بایندها، فشار زیادی در این فاصله دمایی ایجاد می‌کند که می‌تواند باعث بروز ترک در محصولات گردد. همین مسئله در فاصله دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس برای نوع زنجیره کوتاه‌تر آن (۴-۸۸) وجود دارد. این مسئله استفاده از ترکیب این دو را برای ملایم شدن شیب سوختن می‌طلبد. همچنین در فاصله دمایی بین ۲۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس باید اکسیژن کافی برای سوختن بایندها تامین گردد و گرنه سوختن ناقص آن باعث ایجاد دوده و سیاهی قطعه می‌شود.

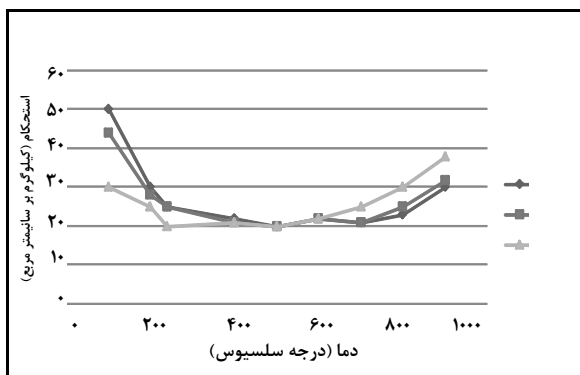


شکل ۲- بررسی رفتار تجزیه شدن بایندها پلی‌ساکارید

شکل (۲) نشان می‌دهد که پلی‌ساکاریدها تا ۳۰۰ درجه سلسیوس بطور سریع می‌سوزند و از بین می‌روند و فشار گاز بالایی ایجاد می‌نمایند. در استفاده از این بایندها باید محدوده حرارتی مواد از ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس بسیار آرام باشد و اکسیژن کافی برای سوختن آن تامین گردد.

نتایج حاصل از افزودن درصدهای مختلف پلی‌ساکارید بر روی استحکام مکانیکی (شکل (۳)) نشان می‌دهد که گرچه درصدهای بالاتری از این بایندها استحکام اولیه بالاتری ایجاد می‌نمایند ولی در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و تجزیه بایندها عملاً بایندها نقشه‌ای در ایجاد استحکام ندارد بلکه برعکس در دماهای بالاتر نسبت به مواد عاری از بایندها استحکام کمتری ایجاد می‌نماید که می‌تواند بدلیل خلل و فرج ایجاد شده ناشی از سوختن بایندها و یا ترک ناشی از فشارهای حاصل از خروج گازهای حاصل از سوختن بایندها باشد.

بایندر با زنجیر کوتاهتر بودند (گرانروی پایین تر) بودند از استحکام بالاتری برخوردار شده اند.



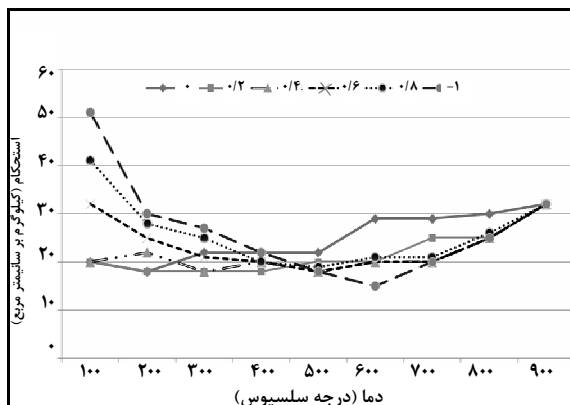
شکل ۵- بررسی اثر بایندر با پایه PVA با زنجیره‌های متفاوت بر روی استحکام مواد

بررسی بایندر پلی وینیل الکل با زنجیره‌های متفاوت (شکل ۵)) نشان می‌دهد که در یک درصد ثابت (۰/۶٪) از پلی وینیل الکل، مواد حاوی زنجیره‌های طولانی تر (گرانروی بالاتر) استحکام بالاتری ایجاد می‌نمایند ولی این استحکام نیز با تجزیه پلی وینیل الکل در ۲۴۵ درجه سلسیوس از بین می‌رود. پس از آن، موادی که حاوی بایندر با زنجیر کوتاهتر بودند (گرانروی پایین تر) بودند از استحکام بالاتری برخوردار شده اند.

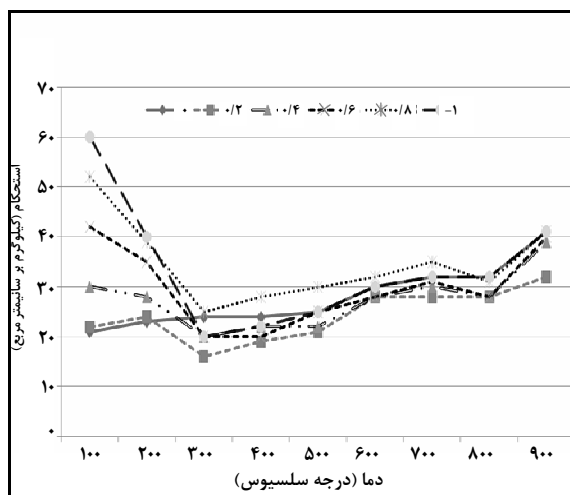
۳- نتایج

۱- با توجه به نتایج حاصل از شکل ۱ و ۲ می‌توان گفت که پلی وینیل الکل‌ها و پلی ساکاریدها، هردو پلیمرهای موثر در افزایش استحکام قطعات خام تولید شده می‌باشند. اما به لحاظ ویژگی‌های سوختن آنها پلی وینیل الکل بر دیگری ترجیح داده می‌شود.

۲- نتایج حاصل از شکل (۱) نشان می‌دهد که پیرولیز پلی وینیل الکل در طی دو مرحله صورت می‌گیرد در مرحله اول تا دمای ۲۴۵ درجه سلسیوس، دهیدراته شدن (آب‌زدایی) همراه با تشکیل بعضی محصولات فرار شروع می‌گردد و استحکام به شدت افت می‌کند و در حقیقت می‌توان گفت قسمت اعظم استحکام تولید شده توسط بایندر از بین می‌رود. در حالیکه هنوز افت حرارتی اعظمی از آن مشاهده نمی‌شود (حدود ۶٪)، قطعات تولید



شکل ۳- بررسی استحکام خام ایجاد شده توسط بایندر با پایه پلی ساکارید در درصد‌های مختلف بایندر



شکل ۴- بررسی استحکام مواد با افزایش پلی وینیل الکل با درصد‌های مختلف

بررسی نمودار حاصل از افزودن درصد‌های متفاوت از بایندر پلی وینیل الکل موویول ۸۸-۱۸ (شکل ۴)) نشان می‌دهد که این بایندر نیز در مقادیر بالا در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس استحکام زیادی ایجاد می‌کند و حتی تا ۳۰۰ درصد استحکام را افزایش می‌دهد که رس‌ها به هیچ وجه قادر به ایجاد چنین استحکامی نیستند.

بررسی بایندر پلی وینیل الکل با زنجیره‌های متفاوت (شکل ۵)) نشان می‌دهد که در یک درصد ثابت (۰/۶٪) از پلی وینیل الکل، مواد حاوی زنجیره‌های طولانی تر (گرانروی بالاتر) استحکام بالاتری ایجاد می‌نمایند ولی این استحکام نیز با تجزیه پلی وینیل الکل در ۲۴۵ درجه سلسیوس از بین می‌رود. پس از آن، موادی که حاوی

شده با این بایندر به رنگ سیاه در می‌آیند که نشان دهنده تغییر ساختاری پلی وینیل الکل به همراه آب‌زدایی آن می‌باشد. بعد از این دما، خروج گاز آغاز می‌گردد و مقدار زیادی از مواد باقیمانده، از دمای ۲۴۵ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس از بین می‌روند و تنها کربن باقی می‌ماند. محصولات حاصل شده از پیرولیز بایندرها پس از اولین مرحله پیرولیز عامل اصلی دورنگی در نمونه‌های پخته شده در کوره می‌باشد که باید هر چه زودتر از محیط کوره دفع شوند.

۳- کاهش شدید استحکام تا دمای ۲۴۵ درجه سلسیوس (شکل (۴) و (۵))، فاصله دمایی ۳۰۰-۲۴۵ درجه سلسیوس را به فاصله بحرانی برای ایجاد تنش در قطعات تبدیل کرده است، علاوه بر این، کاهش شدید استحکام در دمای ۴۵۰-۴۰۰ درجه سلسیوس ما را ملزم می‌کند که از ایجاد هرگونه تنش حرارتی در این محدوده اجتناب کنیم.

۴- پلیمرها در بهسازی صنعت چینی مظلوف بعنوان یک استحکام دهنده می‌توانند با کارایی بسیار بالایی مورد استفاده قرار گیرند و باعث کاهش هزینه‌های خشک کردن و ضایعات ناشی از کاهش استحکام در رطوبت‌های پایین شوند. افزایش این مواد حتی در مقادیر کم (حدود ۱٪) می‌تواند استحکام خام قطعات تولید شده را تا ۳۰ درصد افزایش دهد.

۵- با توجه به ایجاد مشکلات فراوان نظیر ایجاد ترک و تغییر رنگ در نمونه‌ها ناشی از مواد فرار و پس ماند بایندر پس از دمای ۲۴۰ درجه سلسیوس، کاهش استحکام پس از حرارت دیدن و ایجاد عیب سر سوزنی ناشی از خروج مواد فرار آلی در قطعات تولید شده، می‌توان گفت که گرچه بایندر جهت ایجاد گرانول و پرس شدن مواد و ایجاد استحکام برای حمل و نقل‌های پس از آن ضروری است ولی پس از فرایند حذف لبه‌های زائد (پرداخت)، بایندر یک عامل مزاحم در فرایند تولید به حساب می‌آید. بنابراین باید در کوره‌های پخت از تدابیر ویژه‌ای از جمله اصلاح روش‌های هوادهی و تهویه بهره جست.

۶- در انتخاب بایندر چند عامل مهم باید در نظر گرفته شود:
۱-۶ هنگام پرداخت انحلال سریع بایندر در آب سرد احتمال ترک خوردن لبه‌ها را افزایش می‌دهد.
۲-۶ برای کنترل محیط کوره، خواص سوختن یا پیرولیز، تامین اکسیژن و حذف سریع گازهای حاصل از سوختن از موارد ضروری در انتخاب نوع بایندر است.
۳-۶ استحکام ایجاد شده توسط محلول ۰٫۶ درصد وزنی با توجه به دانه بندی گرانول‌ها دارای نتایج بهینه در این تحقیق بوده است.

مراجع

- [1] Sheri Bassner, "poly vinyl alcohol"; ceramic bulletin, 60, 17-19 (1988).
[2] S. L. Bassner and E.H. Klingenberg, "Using Poly (vinyl alcohol) as a Binder", Am. Cer. Soc. Bull.154, 71-75 (1998).
[۳] علی آراسته نوده، "تولید چینی مظلوف به روش پرس ایزواستاتیک"، نشر گل آفتاب، مشهد، ویرایش اول، صص ۶۶-۶۰ (۱۳۷۹).