

**Laboratorium syntezy, charakteryzacji i przetwórstwa
materiałów funkcjonalnych**

Semestr I studiów II stopnia, specjalność: Chemia i technologia
polimerów i materiałów funkcjonalnych

Zastosowanie reakcji polimeryzacji w formowaniu materiałów ceramicznych

Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska

Warszawa 2018

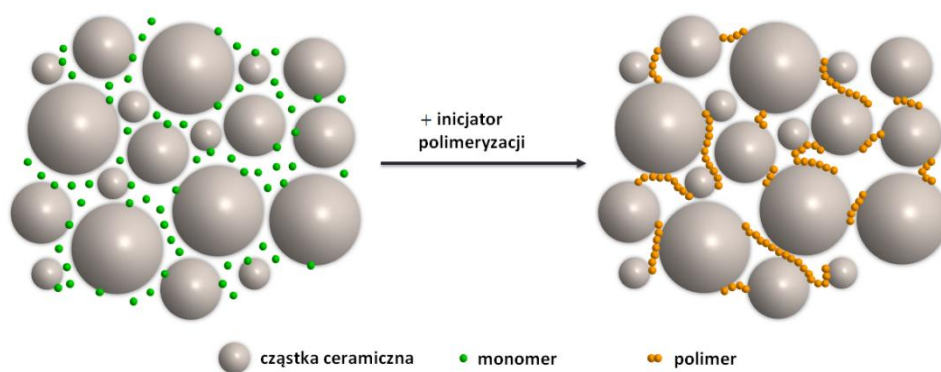
Wstęp

Ceramika towarzyszy człowiekowi od bardzo dawna, bowiem już około 10000 lat p.n.e. wytwarzane były pierwsze ceramiczne naczynia i figurki. Badania archeologiczne wskazują ponadto, że już 5500 lat p.n.e. w Mezopotamii posługiwano się artystycznie zdobionymi, kolorowymi wyrobami ceramicznymi. Obecnie, w powszechnej świadomości, ceramika kojarzona jest głównie z wyrobami stołowymi (talerze, kubki, itp.), dachówkami, płytkami ściennymi i podłogowymi czy też ceramiką sanitarną (zlewy, muszle klozetowe, itp.). Należy jednak sobie uświadomić, że pod pojęciem ceramiki kryje się o wiele bogatsza grupa wyrobów i materiałów do których zaliczamy: materiały wiążące (gips, cement, wapno), szkło (np. szyby, wyświetlacze i światłowodów), elementy ogniw paliwowych, lasery, diody (LED i półprzewodnikowe), pancerze, endoprotezy, elementy piezoelektryczne (np. w głowicach drukarek atramentowych, mikrofonach i głośnikach), świece żarowe w silnikach diesla, diamentowe ostrza (np. w narzędziach chirurgicznych i wiertłach na platformach wiertniczych), wysokotemperaturowe nadprzewodniki w magnetycznym rezonansie jądrowym, itd.. To bogactwo różnorodnych materiałów wynika z samej definicji ceramiki stwierdzającej, że ceramikę stanowią wszystkie nieorganiczne i niemetaliczne materiały otrzymywane w wyniku procesu ceramicznego (formowania i obróbki cieplnej) [1,2]. Ceramika stanowi też bardzo ważny składnik materiałów kompozytowych ceramiczno-polimerowych i ceramiczno-metalowych. Tak więc mówiąc o ceramice mówimy *de facto* o bardzo dużej liczbie materiałów charakteryzujących się różnymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi, biologicznymi, chemicznymi, optycznymi, magnetycznymi, elektrycznymi, nuklearnymi, itp., które znajdują zastosowanie w życiu codziennym. W rzeczywistości trudno znaleźć dziedzinę w której bezpośrednio lub pośrednio nie stosuje się materiałów ceramicznych. To dzięki materiałom ceramicznym człowiek mieszka w komfortowych warunkach, używa samochodów i innych środków transportu, lata w kosmos, masowo produkuje różne dobra, uprawia rośliny, filtruje wodę, pozyskuje energię czy też korzysta z komputerów, telefonów, smartfonów i wszelkich systemów telekomunikacyjnych. W tym miejscu można pokusić się o stwierdzenie, że bez ceramiki świat nie istniałby w obecnym kształcie.

Gwałtowny rozwój technologii spowodował duże zapotrzebowanie na tzw. ceramikę zaawansowaną (ang. advanced ceramics) do której zaliczamy wyroby z różnego typu syntetycznych (o dużej czystości) materiałów tlenkowych i beztlenowych takich jak Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO , $Ca_3(PO_4)_2$, Si_3N_4 , SiC , BN , B_4C i wiele innych. Otrzymanie pożądanych właściwości takich materiałów ceramicznych zależy w znacznym stopniu od zastosowanej do ich produkcji metody formowania. J.R.G. Evans na łamach czasopisma *Journal of the European Ceramic Society* stwierdził, że istnieje 70 różnych, mniej lub bardziej wyrafinowanych metod formowania tego typu materiałów ceramicznych [3]. Oczywiście jest, że nie każdą metodą formowania można wykorzystać do określonego materiału (proszku) ceramicznego. Metodę formowania należy dobierać pod kątem skali produkcji, stopnia skomplikowania otrzymywanych wyrobów, oczekiwanych właściwości, kosztów produkcji itp. Nowoczesne metody formowania wymagają stosowania różnego typu dodatków organicznych i nieorganicznych. Dodatki te mają na celu poprawę metod

formowania lub są czynnikiem decydującym o powodzeniu zastosowania danej metody formowania. Niejednokrotnie powodują także obniżenie kosztów produkcji materiałów ceramicznych.

Jedną z nowoczesnych metod formowania materiałów ceramicznych bazującą na zastosowaniu odpowiednich związków organicznych jest metoda odlewania żelowego, nazywana powszechnie z języka angielskiego *gelcasting*. Metoda odlewania żelowego została opatentowana w 1991 roku w Stanach Zjednoczonych przez zespół naukowy z Oak Ridge National Laboratory (ORNL) prowadzący badania pod kierunkiem Janney'a oraz Omatete [4,5]. Metoda ta polega na przeprowadzeniu procesu polimeryzacji *in situ*, w wyniku którego powstaje makromolekularne usieciowanie łączące cząstki ceramiczne w formowanej kształtce. Schematycznie ideę procesu odlewania żelowego przedstawiono na rysunku poniżej.



Schematyczne przedstawienie idei procesu odlewania żelowego [6]

W metodzie odlewania żelowego, do koloidalnej zawiesiny proszku ceramicznego w rozpuszczalniku, którym powszechnie jest woda, dodaje się wodnego roztworu reaktywnego monomeru organicznego, środka dyspergującego (upłynniacza), katalizatora reakcji polimeryzacji oraz środka inicjującego reakcję polimeryzacji. Całość dokładnie się miesza i odpowietrza. Tak otrzymana ceramiczna masa lejna jest wlewana do formy, która może być wykonana z różnorodnych materiałów. Po napełnieniu formy zawiesiną następuje jej żelowanie. Proces polimeryzacji trwa, w zależności od składu masy i warunków prowadzenia procesu, od 5 do 60 minut. Po zżelowaniu uformowany wyrób jest wyjmowany z formy, suszony i przed spiekaniem poddawany procesowi usuwania polimerowego spoiwa w temperaturze około 520°C.

Zaletami procesu odlewania żelowego są: krótki czas formowania, niska energochłonność procesu, wykorzystanie powszechnie dostępnych (tanich) urządzeń, brak konkretnych ograniczeń, co do wielkości produkowanych elementów oraz możliwość wykorzystania form z takich materiałów jak silikon, воск, drewno, brąz, grafit, gips czy polietylen. Natomiast wadami tej metody są: konieczność stosowania dodatkowych substancji organicznych takich jak inicjatory czy katalizatory, możliwość występowania nie zżelowanej warstwy w formowanym wyrobie, potrzeba zastosowania atmosfery ochronnej w celu wyeliminowania zjawiska inhibicji tlenowej, występowanie defektów strukturalnych z

powodu lokalnego, nierównomiernego przebiegu procesu polimeryzacji *in situ*, możliwość zdefektowania kształtki w wyniku skurczu polimeryzacyjnego czy też często wykorzystanie toksycznych monomerów. Jednak w ostatnich latach prowadzone są badania (między innymi w Katedrze Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej) nad nowymi monomerami, które są przyjazne dla środowiska oraz eliminują potrzebę stosowania dodatkowych środków sieciujących czy też upłynniaczy.

Spośród czynników zewnętrznych, mających największy wpływ na przebieg polimeryzacji *in situ* są atmosfera prowadzonego procesu i temperatura [9-11].

Szeroko opisane i zbadane zostało zjawisko inhibicji tlenowej, polegającej na spowolnieniu lub zatrzymaniu reakcji polimeryzacji wskutek reakcji rodników z tlenem. Produktami tej reakcji są rodniki nadtlenkowe, które są mało reaktywne. W takim przypadku polimeryzacja zostanie zapoczątkowana dopiero w momencie, w którym inhibitor się wyczerpie w reakcji z pierwotnymi rodnikami, powstającymi przez rozkład inicjatora, a czas jałowy wydłuży się o czas inhibicji. Tlen inhibitujący polimeryzację znajduje się zarówno w masie lejnej, zaadsorbowany na powierzchni proszku, bądź jako składnik warstwy powietrza nad formowanym elementem [12]. Istotne znaczenie ma więc rodzaj atmosfery, w której prowadzony jest proces odlewania żelowego, a jak dowodzą badania, ma to wpływ nie tylko na czas formowania, ale również na wytrzymałość mechaniczną wykonanych elementów i możliwość powstawania defektów. Atmosfera gazu obojętnego (azotu) zapewnia prawidłowy przebieg procesu formowania, podczas gdy zastosowanie próżni lub atmosfery powietrza prowadzi do złuszczenia się powierzchni elementów. Z technologicznego punktu widzenia, prowadzenie całego procesu w atmosferze gazu obojętnego, znacząco komplikuje cały proces wytwarzania ceramiki tą metodą, dlatego optymalnym rozwiązaniem wydaje się być dokładne odgazowanie masy lejnej pod obniżonym ciśnieniem przed zainicjowaniem polimeryzacji [13].

Temperatura ma również duży wpływ na przebieg procesu, w związku z kinetyką reakcji. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie szybkości polimeryzacji, jednak po osiągnięciu granicznej temperatury około 80°C dla monomerów akrylanowych, obserwuje się odwrotny efekt i spowolnienie procesów. Zjawisko to jest związane w szybszą terminacją łańcucha, depolimeryzacją, termiczną degradacją inicjatora bądź reakcjami przenoszenia łańcucha [14].

Ogólna reaktywność monomeru także przyczynia się do stopnia, w jaki zjawisko inhibicji tlenowej wpływa na proces polimeryzacji. Monomery mniej reaktywne będą słabiej konkurowały z inhibitorem w reakcji z rodnikami. Reaktywność zaś zależy od ilości grup funkcyjnych, a także masy cząsteczkowej i w konsekwencji lepkości układu. Im więcej grup funkcyjnych, tym mniejsza ruchliwość cząsteczek monomeru w trakcie polimeryzacji, ze względu na tworzenie się usieciowanej struktury nawet pomimo niskiego stopnia przereagowania. Dyfuzja tlenu w głąb sieci zostaje w tym przypadku znacznie ograniczona, a zatem działanie inhibitujące zostaje w znacznym stopniu osłabione. Z tego względu metakrylany są mniej podatne na inhibitujący wpływ tlenu niż akrylany. Ponadto, z doniesień literaturowych wynika, że wraz ze wzrostem ilości grup eterowych w cząsteczce monomeru, maleje podatność na zjawisko inhibicji tlenowej, ze względu na znajdujący się w takiej cząsteczce zdolny do oderwania atom wodoru [15].

W technologii produkcji ceramiki poprzez odlewanie żelowe, jednym z najistotniejszych na tym etapie procesu parametrów, jest tak zwany okres indukcji, bądź czas jałowy (ang. idle time), który określa czas pomiędzy dodaniem inicjatora do masy lejnej, czyli momentem stworzenia wszystkich niezbędnych warunków do zajścia polimeryzacji, a momentem, w którym reakcja polimeryzacji faktycznie zostaje zapoczątkowana i zaczyna przebiegać. Czasy te nie są całkowicie ze sobą zbieżne, ze względu na pewne czynniki spowalniające proces, jakimi może być choćby obecność tlenu w masie lejnej bądź inhibitory zawarte w roztworach monomerów, zabezpieczające je przed samorzutną polimeryzacją. Poza tym, czasy te nie mogą się pokrywać z technologicznego punktu widzenia, gdyż to uniemożliwiłoby poprawne przeprowadzenie procesu. Odpowiednio długi czas jałowy jest potrzebny na chociażby równomierne rozprowadzenie inicjatora w masie lejnej i wylanie masy do skomplikowanej formy. Faktyczny moment inicjacji polimeryzacji objawia się bowiem gwałtownym wzrostem lepkości zawiesiny, związanym z powstawaniem polimerów, których lepkość jest zdecydowanie wyższa, a wysoka lepkość uniemożliwia precyzyjne odlewanie. Czas oczekiwania na inicjację polimeryzacji nie może być również zbyt długi, ze względu na sedymentację ziaren proszku oraz ekonomikę procesu [9].

Czas jałowy można jednakże w łatwy sposób kontrolować. Zależy on między innymi od rodzaju monomeru, temperatury, stężenia poszczególnych reagentów oraz zawartości domieszek inhibitujących. Monomery organiczne zawierające grupy estrowe i eterowe wykazują krótszy czas indukcji w porównaniu do monomerów zawierających grupy amidowe. Przede wszystkim czas ten zależy jednak od ilości dodanego inicjatora; im większa jego zawartość w stosunku do ilości monomeru, tym szybciej polimeryzacja zostanie zainicjowana, a więc tym krótszy czas jałowy. Zmiana zawartości inicjatora wpływa jednak w znaczącym stopniu na wytrzymałość formowanych elementów [16]. Wynika to ze zjawiska, iż dla każdego monomeru istnieje pewne graniczne stężenie inicjatora, po przekroczeniu którego, w masie lejnej powstaje zbyt duża liczba rodników inicjujących powstawanie łańcuchów polimerowych, których w efekcie powstaje zbyt dużo i przez co są zbyt krótkie. Jeśli ilość inicjatora jest zbyt mała, polimeryzacja nie przebiega do końca i w masie lejnej pozostają wolne cząsteczki monomeru. Najkorzystniej jest, gdy powstający polimer ma jak największą masę cząsteczkową, jest długim i rozgałęzionym łańcuchem, gdyż wtedy dopiero możliwa do uzyskania jest odpowiednio wysoka wytrzymałość mechaniczna

Inną techniką formowania łączącą ceramikę z zaawansowaną chemią organiczną jest metoda utwardzania cienkich warstw ceramicznych z wykorzystaniem promieniowania ultrafioletowego (UV) (ang. photo-gelcasting). W rzeczywistości proces „fotoutwardzania” promieniowaniem UV jest adoptowana do wielu różnych metod formowania materiałów ceramicznych i polimerowych takich jak litografia, sitodruk, dwu i trójwymiarowe drukowanie atramentami ceramicznymi i masami ceramicznymi, itp. Jednym z popularniejszych zastosowań tego typu procesu jest otrzymywanie stomatologicznych kompozytowych wypełnień ceramiczno-polimerowych, gdzie cząstki ceramiczne nadają kompozytowi odpowiednią wytrzymałość mechaniczną.

W metodzie photo-gelcasting zawieszona koloidalna proszku ceramicznego z dodatkiem reaktywnego monomeru lub masa ceramiczna (pasta) składająca się z proszku ceramicznego zawieszona w reaktywnym monomerze naświetlana jest promieniowaniem UV, które spełnia rolę aktywatora reakcji polimeryzacji. Pod wpływem dostarczonej przez

promieniowanie UV energii związek zwany fotoinicjatorem rozpoczyna proces polimeryzacji *in situ* w masie ceramicznej prowadzący do jej utwardzenia.

Zaletami metod wykorzystujących proces fotoutwardzania promieniowaniem UV są względnie niskie zużycie energii, szybkość i łatwa kontrola procesu fotoutwardzania, możliwość zastosowania różnego typu źródeł promieniowania UV (np. lampa, laser, itp.) oraz możliwość elastycznego łączenia różnych technik (procesów) ceramicznych. Główną wadą, wynikającą z samej istoty procesu, jest względnie niewielka tzw. głębokość sieciowania (C_D). Głębokość sieciowania jest to maksymalna głębokość na jaką wnika promieniowanie ultrafioletowe dostarczając wystarczającą ilość energii do zainicjowania reakcji polimeryzacji. Niewielka głębokość sieciowania, rzędu 200-500 μm , w masach ceramicznych o dużym stężeniu fazy stałej wynika z efektu absorpcji oraz rozpraszania promieniowania UV przez cząstki proszku ceramicznego. W rezultacie, im więcej proszku ceramicznego w masie, tym promieniowanie UV jest bardziej pochłaniane i rozpraszane, a więc tym samym głębokość sieciowania (polimeryzacji) maleje. O tym jak bardzo dany związek chemiczny może wpływać na rozpraszanie światła informuje nas współczynnik rozpraszania światła (ang. refractive index – RI). Przykład wpływu współczynnika rozpraszania światła różnych proszków ceramicznych na głębokość sieciowania przedstawiono w tabeli poniżej.

Wpływ współczynnika rozpraszania światła proszków ceramicznych na głębokość sieciowania [7]

Proszek ceramiczny	Współczynnik załamania światła	Wielkość ziarna proszku ceramicznego [μm]	Stężenie proszku w masie ceramicznej [%obj]	Głębokość sieciowania [μm]
Al₂O₃	1,72	0,93	35	300
SiO₂	1,48	0,91	35	950
ZrO₂	2,17	1,31	26	80

Generalnie, im większa różnica pomiędzy wartościami współczynnika załamania światła proszku ceramicznego oraz monomeru tym efekt rozproszenia światła większy, a grubość utwardzenia masy mniejsza.

$$\Delta n = n_1 - n_2$$

n_1 – współczynnik załamania proszku

n_2 – współczynnik załamania monomeru

Na głębokość sieciowania wpływ ma także stężenie fotoinicjatora oraz wielkość cząstek proszku ceramicznego. W masie ceramicznej, o danym stężeniu objętościowym proszku, ilość cząstek proszku jest większa dla proszku o mniejszej średnicy ziarna. W konsekwencji odległość między tymi cząstkami jest mniejsza i tym samym efekt absorpcji i rozpraszania promieniowania ulega wzmocnieniu. Oznacza to mniejszą głębokość polimeryzacji.

Wykonanie ćwiczenia

1) Odlewanie żelowe (gelcasting) – badanie wpływu środka sieciującego na wytrzymałość beleczek w stanie surowym

a) Materiały

W ramach ćwiczenia należy przygotować 2 ceramiczne masy lejne z tlenku glinu Martoxid różniące się obecnością środka sieciującego (w jednej masie jest, a w drugiej go nie ma). W zależności od grupy ćwiczeniowej stężenie fazy stałej w masach ceramicznych będzie się zmieniać od 50 do 60%obj. Do przygotowania mas ceramicznych zostaną użyte: proszek ceramiczny - Al_2O_3 Martoxid; rozpuszczalnik – woda destylowana; upłynniacz: wodorocytrynian diamonu (DAC) w ilości 0,2% wag. (w stosunku do masy proszku ceramicznego); monomer w ilości 3-10% wag. (w stosunku do masy proszku ceramicznego); aktywator reakcji polimeryzacji - N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (TEMED) w ilości 0,5-1 % wag. (w stosunku do masy monomeru); inicjator reakcji polimeryzacji - nadsiarczan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w ilości 1-5 % wag. (w stosunku do masy monomeru)

b) Mieszanie i odlewanie ceramicznych mas lejnych

Rozpuszczalnik, proszek ceramiczny, upłynniacz, aktywator reakcji polimeryzacji (TEMED) i monomer organiczny należy mieszać przez 30 minut w odśrodkowym młynie kulowym z prędkością 300 obr./min. Tak przygotowaną masę należy odpowietrzyć w eksykatorze próżniowym. Następnie po dodaniu inicjatora masa ceramiczna powinna być mieszana jeszcze przez około 50 sekund, po czym szybko wlana do przygotowanych silikonowych form o kształcie beleczek. Żelowane kształtki należy wyjąć po **15 minutach**.

c) Badanie wytrzymałości mechanicznej na zginanie trójpunktowe W_{zg} [MPa]

Po zakończeniu reakcji polimeryzacji i zestaleniu się masy ceramicznej w formach otrzymane kształtki należy wyjąć z form i wysuszyć w temperaturze 120°C w suszarce laboratoryjnej w czasie **15 minut**. Następnie za pomocą suwmiarki zmierzyć ich wymiary liniowe (**szerokość, wysokość**). Po dokonaniu pomiarów kształtki należy poddać testowi wytrzymałości kształtek na zginanie trójpunktowe. Na podstawie otrzymanych wyników należy obliczyć wytrzymałość kształtki na zginanie według wzoru:

$$W_{zg} = 3Pl/2bh^2$$

gdzie: P – siła powodująca zniszczenie kształtki [N], l – odległość pomiędzy podporami formy [cm], b – szerokość kształtki, h – wysokość kształtki

2) **Odlewanie żelowe (gelcasting) – badanie wpływu stężenia inicjatora i aktywatora oraz procesu odpowietrzania mas lejnych na czas indukcji polimeryzacji (czas jałowy)**

Przygotować 60ml masy lejnej z tlenku glinu Martoxid (gęstość tlenku 3,9 g/cm³) o stężeniu 40%obj. Jako rozpuszczalnik proszę zastosować wodę destylowaną. Jako upłynniacz należy zastosować 0,2%wag. (w stosunku do masy proszku) wodorocytrynianu diamonu (DAC). Jako monomer należy użyć akrylan 2-hydroksyetylu w ilości 3%wag.(w stosunku do masy proszku). Masę należy mieszać 30min w planetarnym młynku kulowym z szybkością 300obr/min. Po wymieszaniu przygotowaną zawiesinę należy podzielić na 4 równe części.

Masa 1)

- dodać do zawiesiny 2% wag. TEMED (*wodny roztwór 10%*) i całość mieszać na mieszadle magnetycznym 5min.
- dodać 2,5% wag. inicjatora (nadsiarczan amonu) (*wodny roztwór 5%*) i całość mieszać na mieszadle magnetycznym 1min.
- mierząc czas od momentu dodania inicjatora wykonać pomiar lepkości w funkcji czasu przy szybkości obrotu wrzeciona 3obr/min. (RPM)

Masa 2)

- dodać do zawiesiny 2% wag. TEMED (*wodny roztwór 10%*), wstawić do eksykatora próżniowego i całość odpowietrzać mieszając z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego przez 5min.
- dodać 2,5% wag. inicjatora (nadsiarczan amonu) (*wodny roztwór 5%*) i całość mieszać na mieszadle magnetycznym 1min.
- mierząc czas od momentu dodania inicjatora wykonać pomiar lepkości w funkcji czasu przy szybkości obrotu wrzeciona 3obr/min. (RPM)

Masa 3)

- dodać do zawiesiny 2% wag. TEMED (*wodny roztwór 10%*) wstawić do eksykatora próżniowego i całość odpowietrzać mieszając z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego przez 5min.
- dodać 1% wag. inicjatora (nadsiarczan amonu) (*wodny roztwór 5%*) i całość mieszać na mieszadle magnetycznym 1min.
- mierząc czas od momentu dodania inicjatora wykonać pomiar lepkości w funkcji czasu przy szybkości obrotu wrzeciona 3obr/min. (RPM)

Masa 4)

- dodać do zawiesiny 1% wag. TEMED (*wodny roztwór 10%*) wstawić do eksykatora próżniowego i całość odpowietrzać mieszając z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego przez 5min.
- dodać 2,5% wag. inicjatora (nadsiarczan amonu) (*wodny roztwór 5%*) i całość mieszać na mieszadle magnetycznym 1min.

- mierząc czas od momentu dodania inicjatora wykonać pomiar lepkości w funkcji czasu przy szybkości obrotu wrzeciona 30obr/min. (RPM)

3) Otrzymywanie kształtek ceramicznych metodą utwardzania masy ceramicznej promieniowaniem UV (photo-gelcasting)

W ramach tej części ćwiczenia należy przygotować 6 mas kompozytowych ceramika polimer o osnowie polimerowej oraz jako masę odniesienia należy przygotować czysty monomer z dodatkiem fotoinicjatora. Jako fazę organiczną należy wykorzystać mieszaninę monomerów BISGMA-TEGDMA w stosunku wagowym 60:40. Jako proszki ceramiczne należy zastosować Al₂O₃ Martoxid, SiO₂, Al₂O₃ NanoDur i ZrO₂ TOSOH 8YS. W zależności od grupy ćwiczeniowej stężenia fazy stałej w masach ceramicznych będą się zmieniać od 0 do 30%obj.

a) Mieszanie mas ceramicznych

Do odważonej na wadze technicznej żywicy fotoutwardzalnej należy dodać odpowiednią ilość proszku ceramicznego i fotoinicjatora. Następnie całość należy ucierać ręcznie w moździerzu porcelanowym aż do uzyskania jednorodnej masy. Zhomogenizowaną masę należy następnie odpowietrzyć w eksykatorze próżniowym.

b) Wyznaczenie głębokości sieciowania (C_D)

W celu określenia głębokości na jaką zachodzi utwardzanie się masy (głębokość sieciowania C_D) przygotowane masy nakładamy do form silikonowych i naświetlamy promieniowaniem UV przez 30 i 90 sekund. Formy powinny być wypełnione całkowicie a nadmiar masy usunięty. Po procesie fotopolimeryzacji należy oddzielić usieciowaną warstwę masy ceramicznej od części niespolimeryzowanej i dokładnie wytrzeć ręcznikiem papierowym. Grubość otrzymanych warstw mierzymy w trzech miejscach za pomocą suwmiarki elektronicznej.

3) Należy opracować wyniki i przedstawić w formie sprawozdania

Będzie dostępny komputer na którym będą Państwo mogli od razu pisać sprawozdanie. Można wcześniej (w domu) przygotować sobie już odpowiedni plik w wordzie do wypełnienia i plik w excelu do obliczeń.

Sprawozdanie powinno zawierać imiona i nazwiska uczestników, nazwę laboratorium (Laboratorium syntezy, charakteryzacji...), tytuł ćwiczenia, wyniki i ich interpretacja. Sprawozdanie powinno być podzielone na 2 części: gelcasting i foto-gelcasting. Opis wyników ma zawierać metodykę liczenia składów i obliczone składy mas, wyniki pomiarów

oraz wnioski wyciągnięte na ich podstawie. Wyniki obliczeń składu mas i wytrzymałości mają mieć formę tabel. W tabelkach posługujemy się pełnymi nazwami próbek (np. 15%obj Al₂O₃ Martoxid) a nie oznaczeniami w stylu masa 1, masa2,..., itp. W przypadku bloku 2 wyniki lepkości w funkcji czasu należy przedstawić na jednym wykresie dla wszystkich badanych mas. Do wyznaczenia czasu jałowego (czasu początku polimeryzacji) na podstawie wykonanych wykresów należy zastosować (jeżeli się da) metodę dwusiecznej kąta.

Proszę nie mylić wyników (obserwacji) z wnioskami !!!!!

Będzie możliwa tylko jedna poprawa sprawozdania !!!!

Materiały pomocnicze:

- [1] R. Pampuch, „Współczesne materiały ceramiczne”, Kraków : AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2005
- [2] K. E. Ocoś, „Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych” Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1996
- [3] J.R.G. Evans, “Seventy ways to make ceramics”, Journal of the European Ceramic Society 28, 2008, 1421-1432
- [4] U.S. Patent 5028362, 1991 oraz U.S. Patent 5145908, 1992 – dostępne w internecie
- [5] http://www.ms.ornl.gov/mpg/AP_gelcasting.shtml
- [6] P. Bednarek, „Badania nad zastosowaniem wybranych pochodnych sacharydów w procesie formowania proszków ceramicznych metodą odlewania żelowego”, rozprawa doktorska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2010
- [7] L. Hongmei, “Stereolithography Using Compositions Containing Ceramic Powders”, praca doktorska, University of Toronto, 1997 (dostępna pod adresem: <http://www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk2/ftp02/NQ27992.pdf>)
- [8] J. Pączkowski, „Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 2003
- [9] A. Szudarska, Rola monoakryloilopochodnych wybranych związków oligohydroksylowych w odlewaniu żelowym ceramiki zaawansowanej, rozprawa doktorska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2013
- [10] R. GilissenU, J.P. Erauw1, A. Smolders, E. Vanswijghoven, J. Luyten, Materials and Design 21 2000 251]257
- [11] C. S. Mota, F. F. Demarco, G. B. Camacho, J. M. Powers, The Journal Of Prosthetic Dentistry Vol. 89 No.6, 558-56
- [12] Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L. „Chemia związków wielkocząsteczkowych”, PWN, Warszawa, 1974
- [13] Jung-Soo Ha, Ceramics International 26 (2000) 251-254
- [14] Scherzer T., Decker U.: Polymer 2000, 41, 7681
- [15] T.Y. Lee, C.A. Guymon, E. S. Jonsson, C.E. Hoyle, Polymer 45 (2004) 6155–6162
- [16] M. Potoczek., E. Zawadzak, Ceramics International 30 (2004) 793–799