



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101204830 B

(45) 授权公告日 2010.09.08

(21) 申请号 200710172520.0

JP 2005009123 A, 2005.01.13, 全文.

(22) 申请日 2007.12.18

US 2003104168 A1, 全文.

(73) 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所  
地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

审查员 李潇潇

(72) 发明人 毛小建 岛井骏藏 冯明辉  
王士维

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司  
31002

代理人 潘振甦

(51) Int. Cl.

B28B 7/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1088149 A, 1994.06.22, 全文.

CN 2154771 Y, 1994.02.02, 全文.

权利要求书 2 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具及其制作方法。其特征在于在普通石膏模具的工作表面涂覆一层亲水性多孔表面隔离层,具体是先配制经过一定的物理或者化学变化能变成水凝胶的水性混合液;同时加入 0.5-15% (相对于水性混合液的重量) 的固体颗粒,形成悬浮涂覆液;将所述悬浮涂覆液涂覆在石膏模具的工作表面;在一定的条件下水性混合液形成凝胶,将石膏和沉积在其表面的固体颗粒粘结在一起;最后适当干燥。解决了现有石膏模具强度低,不仅提高了模具的表面强度,又避免了石膏与制品直接接触。本发明提供的改进后的石膏模具制作适用于对纯度要求高的先进陶瓷或透明陶瓷的注浆成型。

1. 一种用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具,其特征在於普通石膏模具的工作表面涂覆一层悬浮的涂覆液,依靠石膏的吸水性使悬浮涂覆液中的固体颗粒沉积在石膏的表面,形成表面隔离层;所述的悬浮涂覆液由固体颗粒和亲水性混合液组成。

2. 按权利要求 1 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具,其特征在於所述的表面隔离层的厚度不大于 0.5mm。

3. 按权利要求 1 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具,其特征在於;在所述的亲水性混合液中外加的质量百分数为 0.5-15% 固体颗粒。

4. 按权利要求 1 或 3 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具,其特征在於所述固体颗粒为氧化铝、氧化钇、钇铝石榴石、镁铝尖晶石或莫来石中的任一种。

5. 按权利要求 1、3 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具,其特征在於所述的固体颗粒的尺寸不大于 10  $\mu\text{m}$ 。

6. 按权利要求 4 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具,其特征在於所述的固体颗粒的尺寸不大于 10  $\mu\text{m}$ 。

7. 制作如权利要求 1 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具的方法,其步骤在於:

a) 制作普通石膏模具;

b) 制备亲水性混和液,有下述几种中的任一种:

(i) 乙烯基或烯丙基管能团的亲水混和液,通过自由基引发剂聚合反应生成凝胶;管能团在亲水混和液中百分含量为 5% -35%;

(ii) 质量百分含量为 5% -45% 的水性环氧树脂或水性环氧化合物的水溶液或乳浊液,加入固化剂后形成凝胶;

(iii) 淀粉、纤维素、琼脂或明胶多糖类聚合物的水溶液或悬浮液,通过改变温度或 PH 值形成凝胶;多糖类聚合物相对于水的质量,百分含量为 0.5% -25%;

(iv) 蛋白质的水溶液或悬浮液,通过改变温度或 PH 值形成凝胶;蛋白质相对于水的质量,蛋白质的质量百分含量为 5% -35%;

c) 在步骤 b 形成亲水混和液中外加质量百分数为 0.5-15% 的固体颗粒,形成悬浮涂覆液;

d) 将步骤 c 形成悬浮涂覆液涂覆在步骤 a 制作的石膏模具的工作表面,形成表面隔离层从而制作成用于陶瓷注浆成型改进的石膏模具。

8. 按权利要求 7 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具的制作方法,其特征在於步骤 b 中 (i) 的管能团为单管能单体或双管能单体;所述的自由基引发剂为过硫酸铵或者偶氮二异丁咪盐酸盐。

9. 按权利要求 7 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具的制作方法,其特征在於所述的单管能单体是丙稀酰胺、甲基丙稀酰胺、乙烯基吡咯烷酮或者甲氧基聚乙二醇甲基丙稀酸酯中的一种或几种;所述的双管能单体是 N, N' - 亚甲基双丙稀酰胺。

10. 按权利要求 7 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具的制作方法,其特征在於步骤 b 中 (ii) 所述的水性环氧树脂或者水性环氧化合物是乙二醇缩水甘油醚、丙二醇缩水甘油醚、丙三醇缩水甘油醚或者山梨醇缩水甘油醚中的一种或几种。

11. 按权利要求 7 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具的制作方法,其特征在

于步骤 b 中 (iii) 所述的水性环氧树脂固化剂为多胺型或者酸酐型的固化剂,或者是含有羧基或羟基能与环氧基团发生加成反应的物质。

12. 按权利要求 7 所述的用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具的制作方法,其特征在于步骤 b 中 (iv) 所述的蛋白质为鸡蛋白、学蛋白或乳蛋白。

## 用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具及其制作方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于陶瓷注浆成型的改进的石膏模具及其制作方法。

### 背景技术

[0002] 注浆成型是一种简便而又实用的陶瓷成型工艺,通常以石膏作为成型的模具。石膏模具具有成本低、加工工艺简单、吸水性能好、易脱模等优点;但不足之处是力学强度低,耐磨性能差,易阻塞,使用寿命短。此外,石膏模具在注浆、干燥过程中极易受损,而成为杂质进入陶瓷素坯。这些微量的杂质不会对传统陶瓷造成明显的影响。但是先进陶瓷(特别是透明陶瓷)对于纯度的要求很高,对杂质成分非常敏感,由石膏引入的微量杂质足以造成其物理、化学性质的变化。例如在透明氧化铝陶瓷注浆成型工艺中,石膏模具中的钙离子污染会引起氧化铝晶粒异常长大,导致透光率下降,无法满足正常的使用要求。虽然,在成型以后可以通过一定的方法除去其中的污染物,但无疑会增加工序,提高成本。

[0003] 为了解决上述问题,许多科研工作者致力于开发新的材料取代石膏模具。近年来多孔陶瓷和多孔塑料逐渐得到应用。但是用这两种材料制造的模具工艺复杂,成本昂贵,所以难以推广应用。

[0004] 对石膏模具进行改进处理是另一种可行的办法。比如在石膏模具中添加纤维可以在一定程度上提高石膏模具的力学强度。中国专利 CN1088149 提出在石膏模具的工作面上涂布一层涂料提高石膏模具的使用寿命,但所述涂料主要是油性物质,与水不浸润,从而会降低石膏模具的吸水性能。更为重要的是,现有的改进处理技术并未能从根本上解决石膏模具污染产品的问题。

### 发明内容

[0005] 为了解决现有石膏模具强度低、污染产品等问题,本发明目的在于提供一种改进的石膏模具及其制作方法,所提供的模具适用于现代陶瓷特别是透明陶瓷的注浆成型。本发明是在普通石膏模具的工作表面涂覆一层亲水性多孔表面隔离层,不仅将模具表面和坯体隔离开来,而且提高了模具表面的强度,同时不会影响石膏模具的吸水性。

[0006] 本发明通过以下技术方案实现:

[0007] (1) 按照传统的方法制备石膏模具,待用。

[0008] (2) 制备亲水性混合液。该混合液经过一定的物理或者化学变化能形成凝胶。该混合液可以是含有乙烯基或者烯丙基官能团的水溶液,通过自由基聚合反应生成凝胶;也可以是含有水性环氧树脂或者水性环氧化合物的水溶液或者乳浊液,加入固化剂后形成凝胶;也可以是含有淀粉、纤维素、琼脂或者明胶等多糖类聚合物的水溶液或者悬浮液,通过改变温度或者改变 pH 值形成凝胶;还可以是含有蛋白质的水溶液或者悬浮液,通过改变温度或者改变 pH 值形成凝胶。

[0009] (3) 在上述水性混合液中外加加入 0.5-15wt% (相对于水性混合液的重量) 的固体颗粒,形成悬浮涂覆液。该固体颗粒的颗粒尺寸不大于 10  $\mu\text{m}$ 。固体颗粒加入的时间与上

述水性混合液的制备可以同时进行或者交叉进行。该固体颗粒与模具所要成型的陶瓷是相同的材料,或者不会对所要成型的陶瓷性能带来影响。

[0010] (4) 将上述悬浮涂覆液按照一定的量涂覆在石膏模具的工作表面,依靠石膏的吸水性将先前加入的固体颗粒沉积在石膏的表面,形成厚度不大于 0.5mm 的表面隔离层;而水性混合液渗透至石膏内部。所述涂覆工艺可以是雾化喷淋、高压喷涂、静电喷涂、浸渍、刷子涂覆等。

[0011] (5) 在一定的条件下水性混合液发生变化,形成凝胶,将石膏和沉积在其表面的固体颗粒粘结在一起。适当干燥后,挥发的水分在表面隔离层留下孔隙,就得到本发明所述的注浆成型模具。所形成的凝胶与固体颗粒结合在一起,覆盖在石膏表面,增加了模具的表面强度。此外,渗透至石膏内部的水性混合液形成凝胶后还可以增强石膏模具内部的强度。

[0012] 本发明的一个优选方式是所述悬浮涂覆液至少包括:水;占悬浮涂覆液重量 5-35% 的单官能单体和双官能单体,所述官能团可以是乙烯基或者烯丙基;自由基引发剂;以及固体颗粒。也可以同时含有:固体颗粒分散剂、表面活性剂或者催化剂等等。

[0013] 所述单官能单体可以是丙烯酰胺 (AM)、甲基丙烯酰胺 (MAM)、乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 以及甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (MPEGMA) 等等。所述双官能单体可以是 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM)。所述自由基引发剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TEMED)。所述自由基引发剂可以选用过硫酸铵 (APS) 或者偶氮二异丁咪盐酸盐 (AZAP)。

[0014] 所述悬浮涂覆液要在氮气、氩气或者真空的条件下,涂覆在石膏模具的表面,直至凝胶变化完成。因为氧气的存在会阻止自由基聚合反应的发生。

[0015] 本发明的另一个优选方式是所述悬浮涂覆液含有:水;占悬浮涂覆液重量 5-45% 的双官能或者多官能水性环氧树脂或环氧化合物;固体颗粒;水性环氧树脂固化剂。也可以含有分散剂以及表面活性剂等。

[0016] 所述双官能或者多官能水性环氧树脂或环氧化合物可以是:非水溶性环氧树脂水乳液、水性化改性环氧树脂或者水溶性环氧树脂。例如:乙二醇缩水甘油醚、丙二醇缩水甘油醚、丙三醇缩水甘油醚以及山梨醇缩水甘油醚等等。

[0017] 所述的水性环氧树脂固化剂可以是多胺型或者酸酐型固化剂,也可以是含有羧基或羟基等能与环氧基团发生加成反应的物质。

[0018] 所述悬浮涂覆液能够发生聚合反应,从而变成凝胶体。要在凝胶化之前将其涂覆在石膏模具表面。

[0019] 本发明的又一个优选方式是:在 85°C 以上的热水中加入 0.5-25% (相对于水的重量) 的淀粉、纤维素、明胶或者琼脂等多糖类聚合物,并不断搅拌使其溶解在水中;适当降低温度,但不要低于凝胶化温度;然后加入固体颗粒,搅拌均匀得到悬浮涂覆液;最后把所得悬浮涂覆液按照一定的量涂覆在预热到 50-70°C 左右的石膏模具表面,经过冷却使悬浮涂覆液发生凝胶化。

[0020] 本发明的又一个优选方式是:将 5-35% (相对于水的重量) 的蛋白质溶解在水中;加入固体颗粒搅拌均匀后,将其涂覆在石膏模具的表面;然后把石膏模具放入 80°C 左右的高湿度烘箱中加热;最后取出冷却即可。所述的蛋白质可以是鸡蛋白、血蛋白或者乳蛋白。

[0021] 本发明的有益效果是有效地阻止了石膏模具与素坯的接触,同时增加了模具的使

使用寿命。选择与素坯成分相同或者不会影响素坯质量的固体颗粒,避免了接触污染,适用于对于污染比较敏感的先进陶瓷的注浆成型,特别适用于透明陶瓷的成型。相对于多孔陶瓷和多孔塑料模具,本发明在于对石膏模具进行适当改进,具有工艺简单、成本低的优点。

### 具体实施方式

[0022] 本发明通过下面的实施例详细说明。

[0023] 实施例 1:

[0024] 将 12g 甲基丙烯酰胺和 3g N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺加入到 85g 水中充分溶解后;再加入 5g 平均粒度为 0.25  $\mu\text{m}$  的氧化铝粉,搅拌均匀;随后加入 10% 的过硫酸铵溶液 0.46ml 和 0.05ml N, N, N', N' - 四甲基乙二胺,并快速搅拌均匀得到所需的悬浮液;将所得悬浮液转移至充满氮气的手套箱中,按照 0.4ml/cm<sup>2</sup> 的用量涂覆在石膏模具的工作表面;放置 1 小时后取出,放入 45°C 的烘箱中干燥。所得模具的表面隔离层牢固地粘附在石膏表面,不易脱落,吸水性强。

[0025] 将 45wt% 的高纯氧化铝浆料浇在上述模具表面,得到片状素坯。干燥后,先在 1000°C 下煅烧;然后在 1850°C 的氢气炉中保温 3 小时,可以得到半透明的氧化铝片。而用未经处理的石膏作为模具,采用同样的方法制备的氧化铝片有许多白点和微裂纹。

[0026] 实施例 2:

[0027] 将 12g 山梨醇缩水甘油醚与 88g 水混合,得到 100g 乳液;往其中加入 3g 平均粒径为 0.45  $\mu\text{m}$  的氧化铝粉,球磨 30 分钟后;再加入 6ml 二丙三胺,搅拌 10 分钟,得到悬浮涂覆液;将悬浮涂覆液按 0.2ml/cm<sup>2</sup> 的量喷淋在石膏模具的工作表面,静置 60 分钟后,放入 50°C 的烘箱中烘干。所得模具的表面隔离层牢固地粘附在石膏表面,不易脱落,吸水性强。

[0028] 将 45wt% 的高纯氧化铝浆料浇在上述模具表面;干燥后,先在 1000°C 下煅烧;然后在 1850°C 的氢气炉中保温 3 小时,可以得到半透明的氧化铝片。

[0029] 实施例 3:

[0030] 将 2g 琼脂加入 98g 水中,加热至开始沸腾;随后冷却至 70°C;再加入 5g 氧化钇粉,保持在 70°C 左右搅拌,得到悬浮涂覆液;同时将石膏模具加热至 60°C;然后将悬浮涂覆液按 0.1ml/cm<sup>2</sup> 的量喷涂在石膏模具的工作表面;冷却后琼脂形成凝胶;干燥后就得到覆盖有氧化钇隔离层的模具。

[0031] 将 50wt% 的高纯氧化钇浆料浇在上述模具表面;干燥后,先在 1000°C 下煅烧;然后在 1850°C 的氢气炉中保温 3 小时,得到高纯氧化钇陶瓷的相对密度大于 99.9%。

[0032] 实施例 4:

[0033] 将 10g 乳蛋白粉加入 90g 水中充分溶解;再加入 1g 钇铝石榴石 (YAG) 粉,搅拌均匀得到悬浮涂覆液;将其按 0.2ml/cm<sup>2</sup> 的量涂覆在石膏模具的表面;然后把石膏模具放入 80°C 左右的高湿度烘箱中;2 小时后转移至 45°C 的烘箱干燥。所得模具的钇铝石榴石粉的表面隔离层牢固地粘附在石膏表面,不易脱落,吸水性强。

[0034] 将 40wt% 的高纯钇铝石榴石浆料浇在上述模具表面;干燥后,先在 1000°C 下煅烧;然后在 1750°C 的氢气炉中保温 5 小时,得到透明的钇铝石榴石陶瓷。而用未经处理的石膏作为模具,采用同样的方法制备的钇铝石榴石陶瓷不透明。