

## 用反相微乳液法制备陶瓷墨水\*

郭瑞松 丁湘 梁青菊 郭多力 齐海涛 杨正方 陈玉如  
(天津大学)

**摘 要** 在水 /Span80-Tween60/ 环己烷反相微乳液体系中制备出适合喷射打印成型用分散性好、微粒尺寸约 10nm 的  $ZrO_2$  陶瓷墨水, 研究了陶瓷墨水的理化性能. 当复合乳化剂含量为 0.15~0.20, HLB 值 11.5~13.5, 水含量 16.0 时, 得到了澄清、稳定的反相微乳液. 陶瓷墨水的粘度随固含量的增加而增大, 加入助乳化剂可以调节粘度和表面张力. 加入少量助乳化剂也可以提高体系含水量.

**关键词** 陶瓷墨水 反相微乳液 制备工艺 理化性能

**分类号** TB383

**文章编号** 1005-3093(2001)05-0583-04

## PREPARATION AND PARAMETERS OF $ZrO_2$ CERAMIC INK FOR JET-PRINTING FORMING

GUO Ruisong\*\* DING Xiang LIANG Qingju GUO Duoli  
QI Haitao YANG Zhengfang CHEN Yuru

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

**ABSTRACT** Water/Span80-Tween60/cyclohexane reverse microemulsion system was applied to prepare  $ZrO_2$  ceramic ink suitable for jet-printing forming. The preparation parameters were optimized. A stable and clear reverse microemulsion was obtained under the conditions of complex emulsifier content 0.15~0.20, complex emulsifier's Hydrophilic Lipophilic Balance (HLB) value 11.5~13.5 and water content 16.0.

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  solution and  $NH_3 \cdot H_2O$  solution were added to the above reverse microemulsion respectively. After stirring intensively and ultrasonic dispersion, two clear reverse microemulsions were obtained. Then  $ZrO_2$  ceramic ink was readily prepared by mixing them uniformly. It is found that viscosity of the ink increased with solid content increasing, but it could be adjusted by the addition of co-surfactant. Its surface tension was suitable to printing forming. Water content can be enhanced by adding a small amount of co-surfactant. The ceramic ink had excellent stability and dispersivity, with particle size of 10 nm by TEM observation.

**KEY WORDS** ceramic ink, reverse microemulsion, preparation technique, physicochemical property

\* 国家自然科学基金资助项目 59972023. 2000 年 11 月 27 日收到初稿; 2001 年 3 月 8 日收到修改稿.

本文联系人: 郭瑞松, 天津市 300072, 天津大学材料学院

\*\* To whom correspondence should be addressed

制备先进陶瓷有流延成型<sup>[1,2]</sup>、注射成型<sup>[3]</sup>、凝胶浇注成型<sup>[4~6]</sup>、压滤成型<sup>[7]</sup>等成型方法。计算机辅助设计技术使固体无模成型技术成为领衔的先进陶瓷成型工艺<sup>[8~12]</sup>。某些复合体系的微区成分与结构排列是不均匀的、无规则的,在空间的任何位置,根据需要设计成预期的成分与结构。无模成型,特别是喷射打印成型技术(Ink-jet printing forming)是实现这种设计的重要手段<sup>[13~17]</sup>。喷射打印成型技术要求陶瓷墨水具有很好的分散性和稳定性<sup>[18~20]</sup>。本文用反相微乳液法制备陶瓷墨水<sup>[21~23]</sup>。

## 1 实 验 方 法

### 1.1 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷墨水的制备

选用水/Span80-Tween60/环己烷反相微乳液体系,乳化剂的基本性质列于表1。根据最佳微乳液体系参数,以ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O溶液和NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O溶液分别替换图1中的水,并加入助乳化剂正丁醇(为了提高含水量),得到不同含量的ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O反相微乳液和NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O反相微乳液。ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O反相微乳液和NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O反相微乳液边搅拌边均匀混合,二者发生反应,产生微粒沉淀,制得陶瓷墨水。对所得陶瓷墨水超声波分散30min,再电磁搅拌5~10min。

表 1 乳化剂的基本性质  
Table 1 Properties of emulsifiers

Emulsifier	<i>M<sub>r</sub></i>	HLB
Span80	428.61	4.3
Tween60	1310.64	14.9

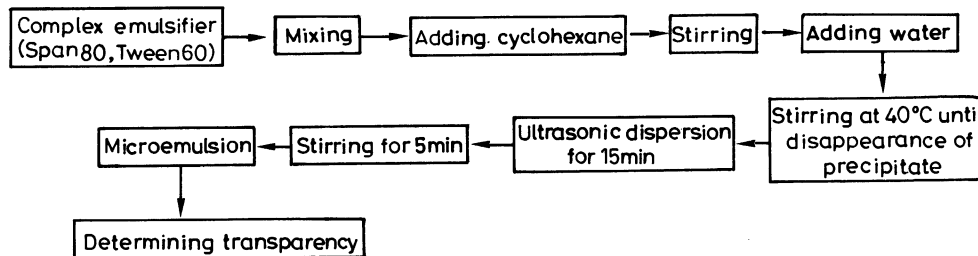


图 1 反相微乳液制备工艺流程图

Fig.1 Flow chart of preparation of reverse microemulsion

### 1.2 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷墨水性能测定

根据毛细管原理用平氏粘度计测量粘度。用最大气泡压力法测定表面张力。用电导率仪测定ZrO<sub>2</sub>陶瓷墨水的电导率。微乳液长时间放置,目测并记录沉降情况及澄清度变化,以观察其稳定性。外加不同量助乳化剂对ZrO<sub>2</sub>陶瓷墨水粘度、表面张力等性能进行调整优化。取稳定澄清陶瓷墨水,用铜网捞取少许沉淀颗粒,干燥后用100CX-II型透射电镜观察粒子大小形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水 / Span80-Tween60 / 环己烷反相微乳液体系的性能

实验结果表明,  $P$  值(乳化剂与环己烷的质量比)为 0.15~0.20 体系的透光率较高, 即体系的乳化效果较好. 当  $P$  值固定时, HLB 值为 11.5~13.5, 体系的透明度较高, 形成稳定、澄清的微乳液. 水含量  $R$ (水与乳化剂的摩尔比)增大, 体系的透光率减小.  $R < 16.0$ , 体系具有较好的乳化效果, 透光率较高;  $R > 16.0$  以后, 水在油中不能很好乳化, 透光率明显下降. 助乳化剂的加入使  $R$  值大为提高,  $R$  达 28.0 时透光率仍很高. 助乳化剂一方面与乳化剂发生缔合而穿入中间界面层, 提高界面张力; 另一方面又降低无乳化剂存在时油-水界面张力. 于是混合时界面张力达负值, 易形成稳定的微乳液<sup>[23]</sup>. 透光率随助乳剂量的增大而增大, 但随着加入量的增大, 其影响越来越小.

### 2.2 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷墨水的性能

几种低浓度 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷墨水的理化性能和稳定性列于表 2. 除电导率较低以外, 体系的粘度、表面张力都满足使用要求.

表 2 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷墨水理化性能和稳定性  
Table 2 Physicochemical properties and stability of ZrO<sub>2</sub> ceramic ink

No.	Transparency /%	Surface tension /(mN·m <sup>-1</sup> )	Viscosity /(mPa·s)(23 °C)	Conductivity /(mS·m <sup>-1</sup> )	Stability
1	21.0	35.4	2.4	0.04	Excellent
2	20.0	32.7	3.1	0.05	Excellent
3	18.5	33.3	6.2	0.05	Excellent

表 3 不同固含量对陶瓷墨水性能的影响  
Table 3 Effect of solid content on physicochemical properties and stability of ZrO<sub>2</sub> ceramic ink

No.	Solid content/%	Viscosity/(mPa·s)(23 °C)	Surface tension/(mN·m <sup>-1</sup> )	Stability
4	0.06	3.3	47.5	Excellent
5	0.60	61.7	43.5	Excellent
6	0.70	54.0	39.5	Excellent

粘度随固含量的增加而增大(表 3); 表面张力却变化不大. 将陶瓷墨水长时间(超过一个月)密闭放置, 没有观察到任何沉淀, 透明度也几乎没有变化. 加入助乳化剂可以降低墨水的粘度, 但对表面张力几乎没有影响. 陶瓷墨水中的氧化锆微粒在 10nm 左右, 非常均匀, 分散性好, 没有团聚.

## 3 结 论

用水 /Span80-Tween60/ 环己烷体系制得了澄清、稳定的反相微乳液, 从而制备出分散性好、微粒尺寸约 10nm 的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷墨水. 加入少量助乳化剂可以提高体系含水量, ZrO<sub>2</sub> 陶瓷墨水的粘度随固含量的增加而增大.

## 参 考 文 献

- 1 HUANG Chuanyong, TANG Zilong, ZHANG Zhongtai, JIN Miao, SONG Chaozhong, *J.Mater.Eng.*, (7), 13(2000)
- 2 LI Guorong, CHEN Daren, ZHANG Wangzhong, ZHANG Shen, SHEN Wei, YIN Qingrui, *J. Chinese Ceram. Soc.*, **27**(5), 533(1999)
- 3 XIE Zhipeng, YANG Jinlong, HUANG Yong, *J. Chinese Ceram. Soc.*, **26**(3), 324(1998)
- 4 GUO Ruisong, CHEN Yirui, YANG Zhengfang, YUAN Qiming, *J. Tianjin University*, **27**(6), 665(1994)
- 5 ZHOU Longjie, XU Xingli, HUANG Yong, XIE Zhipeng, *High Tech. Lett.*, **10**(7), 100(2000)
- 6 XIE Zhipeng, HUANG Yong, CHEN Yali, YANG Jinlong, *J. Chinese Ceram. Soc.*, **27**(5), 527(1999)
- 7 GUO Ruisong, HE Zhengfu, YANG Zhengfang, YUAN Qiming, CHEN Yuru, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **16**(12), 1345(1996)
- 8 M.Binnard, M.R.Cutkosky, *J.Mechanical Design*, **122**(3), 91(2000)
- 9 S.Rangarajan, Gang Qi, N.Venkataraman, A.Safari, S.C.Danforth, *J.Am.Ceram.Soc.*, **83**(7), 1663(2000)
- 10 GUO Xinmin, ZHANG Yong, TIAN Jiemo, *Materials Review*, **14**(Special Issue), 313(2000)
- 11 YANG Shoufeng, ZHANG shixin, TIAN Jiemo, *Functional Materials*, **29**(4), 337(1998)
- 12 GAO Ruiping, WU Houzheng, *Materials Review*, **12**(4), 13(1998)
- 13 P.F.Blazdell, J.R.G.Evans, M.J.Edirisinghe, P.Shaw, M.J.Binstead, *J.Mater.Sci.Lett.*, **14**(22), 1562(1995)
- 14 W.D.Teng, M.J.Edirisinghe, *Key Eng. Mater.*, **132**, 337(1997)
- 15 W.T.Teng, M.J.Edirisinghe, *J.Am.Ceram.Soc.*, **81**(4), 1033(1998)
- 16 W.T.Teng, M.J.Edirisinghe, *Br.Ceram.Trans.*, **97**(4), 169(1998)
- 17 J.H.Song, M.J.Edirisinghe, J.R.G.Evans, *J.Am.Ceram.Soc.*, **82**(12), 3374(1999)
- 18 S.J.Kim, D.E.Mckean, *J.Mater.Sci.Lett.*, **17**, 141(1998)
- 19 W.T.Teng, M.J.Edirisinghe, J.R.G.Evans, *J.Am.Ceram.Soc.*, **80**(2), 486(1997)
- 20 Wang Ruigang, *Research on Ceramic Ink for Computer Aided Ink Jet Printing Freeform. Master Degree Dissertation, Tianjin University, (1999)*
- 21 G.X.Chen, F.Shen, L.F.Yang, L.R.Ma, Y.Tang, K.D.Yao, P.C.Sun, *Materials Chemistry and Physics*, **56**, 97(1998)
- 22 YANG Chuanfang, CHEN Jiayong, *J.Inorganic.Materials*, **12**(5), 750(1997)
- 23 TANG Yi, *Study on Preparation of Nanoparticles in Reverse Microemulsions. Master Degree Dissertation, Tianjin University, (1999)*