

文章编号:1671-4229(2025)01-0041-09

丙烯酸酯共聚物分散剂的制备及性能评价

黄玉春^{1,2}, 周艺轩², 郭康贤^{1*}

(1. 广州大学 物理与材料科学学院, 广东 广州 510006; 2. 广东金戈新材料股份有限公司, 广东 佛山 528100)

摘要:以丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)和丙烯酸羟乙酯(HEA)为单体,通过自由基溶液聚合合成了丙烯酸酯共聚物分散剂P(BA-AA-HEA),并采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振波谱(NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)对其进行了表征及分析。将P(BA-AA-HEA)应用于超细氢氧化铝粉体颗粒在环氧树脂基体的分散中,探究添加P(BA-AA-HEA)的添加量对氢氧化铝-环氧树脂复合材料的粘度、抗沉降、稳定性和剪切强度等系数的影响,并与市售Y016分散剂做对比。结果表明,P(BA-AA-HEA)和Y016分散剂都能使氢氧化铝粉体颗粒更容易分散在环氧树脂基体中,有效使氢氧化铝-环氧树脂复合材料更具有流动性,粘度降低了60%左右。同时,与市售Y016分散剂相比,采用P(BA-AA-HEA)制备的氢氧化铝-环氧树脂复合材料具有更好的抗沉降性能、稳定性和更高的剪切强度。具体来说,与Y016分散剂组相比,P(BA-AA-HEA)组在保持氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度在26 000 mPa·s左右的同时,还具有优异的氢氧化铝粉体颗粒抗沉降效果,如7天内无明显沉降;加入P(BA-AA-HEA)后,材料的剪切强度由9.246 MPa提高到11.617 MPa。本研究结果有望用于环氧树脂体系配方的工业化应用。

关键词:丙烯酸酯共聚物;分散剂;氢氧化铝;环氧树脂;复合材料

中图分类号: O561.2; O561.3 **文献标志码:** A

Preparation and performance evaluation of acrylate copolymer dispersant

HUANG Yu-chun^{1,2}, ZHOU Yi-xuan², GUO Kang-xian^{1*}

(1. School of Physics and Materials Science, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Jinge Material Co., Ltd., Foshan 528100, China)

Abstract: An acrylate copolymer dispersant P(BA-AA-HEA) was synthesized by free radical solution polymerization using butyl acrylate (BA), acrylic acid (AA) and hydroxyethyl acrylate (HEA) as monomers. The polymer was characterized and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and gel permeation chromatography (GPC). P(BA-AA-HEA) was applied to the dispersion of ultrafine aluminum hydroxide powder particles in an epoxy resin matrix. The effects of the addition amount of P(BA-AA-HEA) on the viscosity, anti-sedimentation, stability and shear strength of aluminum hydroxide-epoxy resin composites were investigated, and compared with commercially available Y016 dispersant. The results show that both P(BA-AA-HEA) and Y016 dispersants can make the aluminum hydroxide powder particles more easily dispersed in the epoxy resin matrix, which effectively making the aluminum hydroxide-epoxy resin composite more fluidity, and the viscosity is reduced by about 60%. At the same time, compared with the commercially available Y016 dispersant, the aluminum hydroxide-epoxy resin compos-

收稿日期: 2024-11-13; 修回日期: 2024-12-17

基金项目: 广州市重点研发计划资助项目(2023B03J1279)

作者简介: 黄玉春(1999—),女,硕士研究生. E-mail: YuchunHuang11@outlook.com

*通信作者. E-mail: kxguo@gzhu.edu.cn

引文格式: 黄玉春, 周艺轩, 郭康贤. 丙烯酸酯共聚物分散剂的制备及性能评价[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2025, 24(1): 41-49.

ite prepared by the P(BA-AA-HEA) has better anti-settling performance, stability and higher shear strength. Specifically, compared with the Y016 dispersant group, the P(BA-AA-HEA) group has an excellent anti-sedimentation effect of aluminum hydroxide powder particles while maintaining the viscosity of aluminum hydroxide-epoxy resin composite at about 26 000 mPa · s, such as no obvious settlement within 7 days; the shear strength of the material increased from 9.246 MPa to 11.617 MPa after adding P(BA-AA-HEA). The results of this study are expected to be used in the industrial application of epoxy resin system formulations.

Key words: acrylate copolymer; dispersant; aluminum hydroxide; epoxy resin; composite materials

环氧树脂是指分子结构中含有两个或两个以上环氧基团的一类聚合物的总称^[1],其与环氧固化剂、分散剂、填料等配合使用时,展现出良好的力学性能、电绝缘性能、粘接性能以及灵活多变的加工特性,因此,被广泛应用于工业、建筑、电子等领域,例如作为涂料粘合剂、电子封装材料等。填料通常用于增加复合材料的强度、硬度、耐磨性等性能,添加特定填料,如氢氧化铝粉末(ATH),可增强环氧树脂的力学特性和阻燃性能。然而,氢氧化铝与环氧树脂的极性差异导致其难以均匀分散,易聚集沉降,影响体系稳定性;此外,高填充量的氢氧化铝还会增加复合材料粘度,不利于加工。因此,改善氢氧化铝在环氧树脂中的分散稳定性是氢氧化铝-环氧树脂复合材料应用的关键。

粉体分散分为物理分散和化学分散^[2]两大类。物理分散利用机械力、超声波、电磁力等外部物理力破坏粉体间的作用力,促使粉体颗粒从团聚状态中分离出来,并在介质中实现均匀分散,常见的如球磨法,但球磨法容易导致料浆纯度和性能发生变化,且分散时效性短。因此,为获得长时间均匀分散的混合物,通常需要结合物理和化学混合分散方法。化学分散是指通过添加分散剂、表面改性等化学手段,来改善粉体颗粒在介质中的分散状态,提高分散稳定性,如加入聚合物分散剂对粉体表面进行化学改性,产生空间位阻效应^[3]和静电排斥作用^[4],实现混合物体系的分散稳定。然而,低分子量聚合物导致空间位阻不足,高分子量聚合物削弱了与粉体颗粒的相互作用,难以实现稳定的粉体颗粒分散。因此,设计和制备具有合适分子量的可用于氢氧化铝粉体表面处理的聚合物分散剂尤为重要。

聚合物分散剂^[5]由合成高分子化合物组成,分子结构含亲水或亲油基团,适用于水性和油性体系。聚合物分散剂通过空间位阻效应和静电排

斥作用维持颗粒的稳定分散,其聚合物链段在颗粒表面形成吸附层,产生空间位阻效应;同时带电基团与粉体颗粒表面的电荷相互作用,产生静电排斥力,防止团聚。其次,在分子量和结构上,聚合物分散剂可调性高,可根据需求选择最佳类型。根据分散剂的化学组成和性质,聚合物分散剂可以分为阴离子型(适用于水性体系)、阳离子型(适用于带正电体系)和非离子型(适用于水和有机溶剂体系)^[6]。

聚合物分散剂的高分子结构由溶剂化链和锚固基团组成^[7],锚固基团一般为极性基团,如-COOH、-COO⁻、-SO₃H和-SO₃⁻等,这些基团通过离子键、氢键以及分子间作用力等与粉体颗粒表面形成化学吸附^[8],能够牢固地吸附在粉体颗粒的表面,形成一层稳定的吸附层。这种吸附作用增强了聚合物分散剂与粉体颗粒之间的结合力,提高了分散体系的稳定性;溶剂化链一般为聚醚链、聚丙烯酸酯链、聚酯链和聚烯烃链^[9]。聚合物分散剂的溶剂化链应与分散介质有良好的相容性且极性相似,使粉体颗粒与分散介质之间形成连续的界面;并具备合适的主链长度和侧链厚度,以提供足够的空间位阻作用阻止颗粒的团聚、沉降。

由于聚丙烯酸酯是中等极性的,且可以生成同时具有锚固基团-COOH和溶剂化链的聚合物,具有多种优点,因此,在分散剂行业已被广泛应用。例如黄广华等^[10]利用丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)作为原料,合成了一系列水基改性丙烯酸高分子分散剂PASHs,应用于介质搅拌磨超细研磨镨黄颗粒水基浆料;此外,该团队还利用丙烯酸、衣康酸(IA)以及丙烯酰胺磺酸盐作为单体,合成了一种聚合物分散剂,并将其应用于陶瓷材料的分散过程中^[11]。王鑫亮^[12]以丙烯酸、丙烯酰胺

(AM)和甲基丙烯酸羟乙酯单体合成了进行含阴离子型锚固基团(-COO-)的丙烯酸类共聚物,用于二氧化钛在水溶液中的分散。西南石油大学的赵建华等^[13]选用顺丁烯二酸酐(MA)、正丁醇和丙烯酸作为单体,合成了水溶性丙烯酸共聚物(DM-AA)分散剂,旨在解决材料加工中超细粉末易于吸附在表面且难以迅速有效清除的难题。Sun等^[14]选用甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸丁酯(BA)及甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)作为原料,合成了一种兼具羧基与叔胺基团的聚丙烯酸酯类分散剂,旨在油性体系中有效分散二氧化钛颗粒。BoonLeong等^[15]选用丙烯酸、丙烯酸丁酯和油酸(OA)为原料,通过溶液聚合法制备了聚(丙烯酸丁酯-油酸)分散剂,有效地分散二氧化钛颜料,制备出光学性能良好、光泽度保持率优异的涂料。葛毅等^[16]以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯提供锚固基团,甲氧基聚氧乙烯醚(500)丙烯酸酯(mPEG500MA)提供溶剂化链,制备了DMAEMA-mPEG500MA二元共聚物水性超分散剂,用于炭黑水性分散液,分散效果良好。刘木林^[17]研究了不同化学结构的丙烯酸化合物分散剂对建筑内墙涂料的贮存稳定性、透水率、耐洗刷性、遮盖力、展色的影响,结果表明,选用甲基丙烯酸、乙烯基聚醚(PEO)、 α -甲基苯乙烯(AMS)、丙烯酸通过可控自由基多元规则共聚法合成的聚合物分散剂性能优异,适用于建筑涂料的分散;在此研究上,刘木林^[18]又选用烯丙基聚氧乙烯醚(APE)、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸为单体,合成了一系列高分子丙烯酸嵌段共聚分散剂,用于制备水性工业涂料。

然而,目前的聚丙烯酸酯分散剂多用于在水性体系中分散二氧化钛、炭黑等材料,其降粘效果较好,但颗粒容易聚集沉降,储存稳定性较差。因此,制备出可用于油性体系的分散剂,降低混合体系的粘度并实现存储稳定性尤为重要。本文工作以BA、AA和丙烯酸羟乙酯(HEA)为单体,通过自由基溶液聚合合成了含有羧基和羟基基团的丙烯酸酯共聚物P(BA-AA-HEA),并将其应用于超细氢氧化铝粉末和环氧树脂基体混合体系中,以降低氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度以实现氢氧化铝的高填充量,从而提高了氢氧化铝-环氧树脂复合材料的力学性能和阻燃性能,并且改善了氢氧化铝粉体在填充到极性较高的环氧树脂组分

后会快速出现沉降渗油的工业问题。

1 实验部分

1.1 试剂原料及仪器

试剂原料包括:丙烯酸(AA,99%);丙烯酸丁酯(BA,99%);乙酸丁酯(BAC,99.5%);过氧化苯甲酰(BPO,99%);丙烯酸羟乙酯(HEA,99%);正十二硫醇(DDM,98%);罗恩试剂;氢氧化铝(ATH):粒径 $8\mu\text{m}$,广东金戈新材料股份有限公司;分散剂:本文合成的丙烯酸酯共聚物分散剂和市售Y016分散剂。

仪器包括:傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet is20,美国赛默飞世尔科技公司);核磁共振波谱仪(AVANCE NEO 400MHZ,德国布鲁克公司);凝胶渗透色谱仪(GPC-20A,日本岛津公司);台式扫描电镜(EM-30AX+,韩国COXEM公司);智能磁力搅拌器(ZNCL-GS,上海科升仪器有限公司);电子天平(UTP-313,上海花潮电器有限公司);旋转蒸发器(RE52CS-1,上海亚荣生化仪器厂);循环水式多用真空泵(SHZ-D,上海美强仪器设备有限公司);数显高速分散机(YF-S008,齐威仪器);博勒飞粘度计(DVS+,美国博勒飞);真空脱泡搅拌机(TMV-200T,深圳市思迈达智能设备有限公司);双柱拉力试验机(1T-10T,东莞市东日仪器有限公司)。

1.2 丙烯酸酯共聚物P(BA-AA-HEA)的制备

丙烯酸酯共聚物分散剂的制备:采用一步法将单体混合并一起反应,从而同时产生增溶链段和锚定基团。反应步骤如下:①将120.00g溶剂乙酸丁酯添加到配备有冷凝管和温度计的三颈烧瓶中;②将智能磁力搅拌器温度设定为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,并将搅拌速率设定为 600 r/min ;③加入混合溶液,混合溶液包括42.73g BA、2.40g AA、4.34g HEA和2.47g DDM;④将温度保持在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,通氮气使反应体系充满惰性气体后,开始缓慢滴加1.47g BPO和40g乙酸丁酯混合溶液,1h滴加完毕;⑤继续反应3h后停止反应,将得到的反应溶液进行旋蒸,除去溶剂乙酸丁酯,再在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行真空抽滤,除去小分子,得到淡黄色的丙烯酸酯共聚物分散剂P(BA-AA-HEA)。该共聚物的合成路线如图1所示。

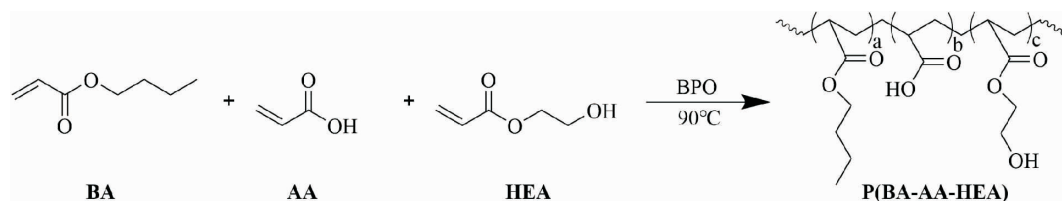


图 1 丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of acrylate copolymer dispersant P(BA-AA-HEA)

1.3 丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的性能测试与表征

1.3.1 红外光谱(FT-IR)测试

用赛默飞 Nicolet is20 傅里叶变换红外光谱仪,液体样品可以直接在红外光谱仪上测试,扫描范围 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 0.25 cm^{-1} 。

1.3.2 核磁共振波谱($^1\text{H-NMR}$)测试

用核磁共振波谱仪(AVANCE NEO 400MHZ)测试,溶剂为 DMSO-d₆。

1.3.3 凝胶渗透色谱(GPC)测试

用日本岛津 GPC-20A 凝胶渗透色谱仪测试,溶剂为四氢呋喃。

1.3.4 扫描电镜(SEM)测试

用韩国 COXEM 台式扫描电镜测试。

1.3.5 降粘度性能测试

用电子天平精确称取 $80\text{ g } 1\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 环氧树脂、 160 g 氢氧化铝粉体和一定量的丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 预混合,然后用数显高速分散机在 $1\,000\text{ r/min}$ 转速下分散 10 min ,氢氧化铝-环氧树脂复合材料分散均匀后,常温放置冷却至 $24 \sim 25\text{ }^\circ\text{C}$,测氢氧化铝-环氧树脂复合材料的粘度。

1.3.6 沉降性能测试

本测试包括 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 测试和常温测试。

(1) $60\text{ }^\circ\text{C}$ 测试:用电子天平精确称取 $80\text{ g } 1\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 环氧树脂、 160 g 氢氧化铝粉体和一定量的丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 预混合,然后用数显高速分散机在 $1\,000\text{ r/min}$ 转速下分散 10 min ,氢氧化铝-环氧树脂复合材料分散均匀后;放置在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中,测氢氧化铝-环氧树脂复合材料的沉降数据。

(2) 常温测试:用电子天平精确称取 $80\text{ g } 1\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 环氧树脂、 160 g 氢氧化铝粉体和一定量的丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 预混合,然后用数显高速分散机在 $1\,000\text{ r/min}$ 转

速下分散 10 min ,氢氧化铝-环氧树脂复合材料分散均匀后;常温放置,测氢氧化铝-环氧树脂复合材料的沉降数据。

1.3.7 剪切性能测试 测试步骤如下:

①用电子天平精确称取 $9\text{ g } 1\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 环氧树脂、 1 g 的固化剂、 20 g 氢氧化铝粉体和一定量的丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 预混合;②用真空脱泡搅拌机在 800 r/min 转速下分散 3 min ;③分散结束后将氢氧化铝-环氧树脂复合材料覆膜压成型;④然后放置在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中 90 min 完成固化;⑤最后测试氢氧化铝-环氧树脂复合材料的剪切强度。

2 结果与讨论

2.1 红外表征(FT-IR)

图 2 显示了丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的 FT-IR 光谱。

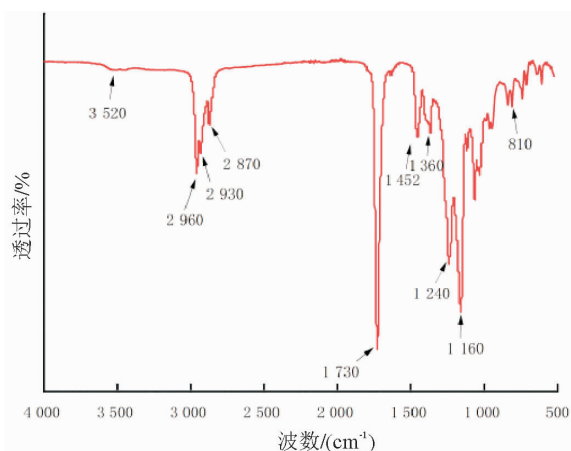


图 2 丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of acrylate copolymer dispersant P(BA-AA-HEA)

在 P(BA-AA-HEA) 的红外光谱中, $3\,520\text{ cm}^{-1}$ 波数处对应于共聚物中 HEA 单体单元的 -OH 伸

缩振动吸收;而 2 960、2 930 及 2 870 cm^{-1} 波数则揭示了共聚物中 $-\text{CH}_3$ 、 CH_2 及 CH 基团的伸缩振动吸收。特征区域中,1 730 cm^{-1} 波数显示了共聚物中 HEA 单体单元的酯羰基伸缩振动特征;1 452 cm^{-1} 和 1 360 cm^{-1} 波数则反映了 $-\text{CH}_3$ 、 CH_2 及 CH 基团的变形振动。此外,1 240 cm^{-1} 波数对应于共聚物中 HEA 单体单元的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动;1 160 cm^{-1} 波数则显示了 AA 单体单元的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。指纹区 810 cm^{-1} 波数处为 AA 单体单元中羰基邻位 CH 的费米共振吸收特征。这些特征峰的存在证明了聚合物中有效官能团的引入,该红外光谱图表明聚合物成功实现共聚。

2.2 核磁共振波谱 ($^1\text{H-NMR}$)

图 3 显示了丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的核磁共振氢谱(氘代 DMSO, $\delta 2.51$ 为 DMSO 溶剂峰, $\delta 4.01$ 为 HDO 溶剂峰)。在图 3 中,高场区 $\delta 0.89$ (3H, 1) 的峰为丙烯酸酯共聚物中 BA 单体单元中 $-\text{CH}_3$ 的氢质子的化学位移。 $\delta 1.24$ (2H, 1) 的峰为丙烯酸酯共聚物中 BA 单体单元中 $-\text{CH}_2-$ 的氢质子的化学位移。 $\delta 1.31$ 、 $\delta 1.33$ (2H, c; 2H, e) 的峰为丙烯酸酯共聚物主链上 BA、AA 单体单元中 $-\text{CH}_2-$ 的氢质子的化学位移。 $\delta 1.53$ (2H, j) 的峰为丙烯酸酯共聚物中 BA 单体单元中 $-\text{CH}_2-$ 的氢质子的化学位移。 $\delta 1.79$ (2H, b; 2H, f) 的峰为丙烯酸酯共聚物主链上 BA、AA 单体单元中 $-\text{CH}_2-$ 的氢质子的化学位移。 $\delta 1.91$ (2H, h) 的峰为丙烯酸酯共聚物主链上 HEA 单体单元中 $-\text{CH}_2-$ 的氢质子的化学位移。 $\delta 1.99$ (1H, d; 1H, g) 的峰为丙烯酸酯共聚物主链上 AA、HEA 单体单元中 $-\text{CH}-$ 的氢质子的化学位移。 $\delta 2.21$ (1H, a) 的峰为丙烯酸酯共聚物主链上 BA 单体单元中 $-\text{CH}-$ 的氢质子的化学位移。 $\delta 3.35$ (2H, i) 的峰为丙烯酸酯共聚物中 BA 单体单元中直接与羰基相连的 $-\text{CH}_2-$ 的氢的化学位移。 $\delta 3.54$ (2H, o) 的峰为丙烯酸酯共聚物中 HEA 单体单元中直接与羟基相连的 $-\text{CH}_2-$ 的氢的化学位移。 $\delta 4.11$ (2H, n) 的峰为丙烯酸酯共聚物中 HEA 单体单元中直接与羰基相连的 $-\text{CH}_2-$ 的氢的化学位移。 $\delta 4.84$ (1H, p) 的峰为丙烯酸酯共聚物中 HEA 单体单元中羟基活泼氢的化学位移。图中 $\delta 5 \sim 8$ 存在单体的 $\text{C}=\text{C}$ 双键上氢的化学位移,说明产物共聚物中还有单体存在。 $\delta 12.43$ (1H, m)

的峰为丙烯酸酯共聚物中丙烯酸单体单元中羧基活泼氢的化学位移。

通过 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 表明了共聚物由 3 种单体组成,其组成为 $\text{BA}(x)-\text{AA}(y)-\text{HEA}(z)$;对 P(BA-AA-HEA) 核磁共振氢谱的峰面积进行积分,得到的数据为: $A_{1(-\text{CH}_3)} = 22.86$; $A_{m(-\text{COOH})} = 0.78$; $A_{p(-\text{OH})} = 0.82$, 因为核磁氢谱中峰的积分面积与氢的个数成正比,即 $x = A_{1(-\text{CH}_3)}/3 = 7.62$, 因此, $x:y:z \approx 10:1:1$ 。

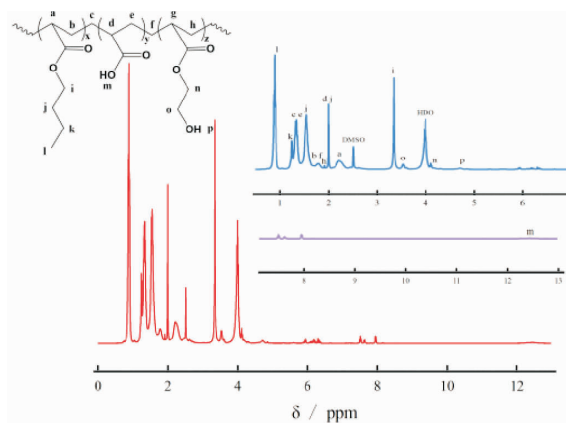


图 3 丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的核磁共振氢谱图

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of acrylate copolymer dispersant P(BA-AA-HEA)

2.3 凝胶渗透色谱(GPC)

表 1 显示了丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 和分子量分布系数 PDI。通过查阅文献可知:高分子分散剂是聚合物分子量在 1 000 ~ 10 000 之间的高效聚合物型分散剂^[19]。表 1 数据表明,通过调控自由基溶液聚合的反应条件,本实验已合成分子量大小适合且分子质量相对稳定的丙烯酸酯共聚物。

表 1 丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的相对分子质量

Table 1 Relative molecular mass of acrylate copolymer dispersant P(BA-AA-HEA)

样品名称	数均分子量 M_n	重均分子量 M_w	分子量分布系数 PDI
P(BA-AA-HEA)-1	4 415	8 550	1.936 62
P(BA-AA-HEA)-2	4 692	8 756	1.866 21
P(BA-AA-HEA)-3	4 456	8 385	1.881 43

2.4 扫描电镜(SEM)

图 4 为氢氧化铝未添加分散剂(图 4(a))和添加丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA)(图 4(b))处理后的扫描电镜图片。由图 4 可知,未加

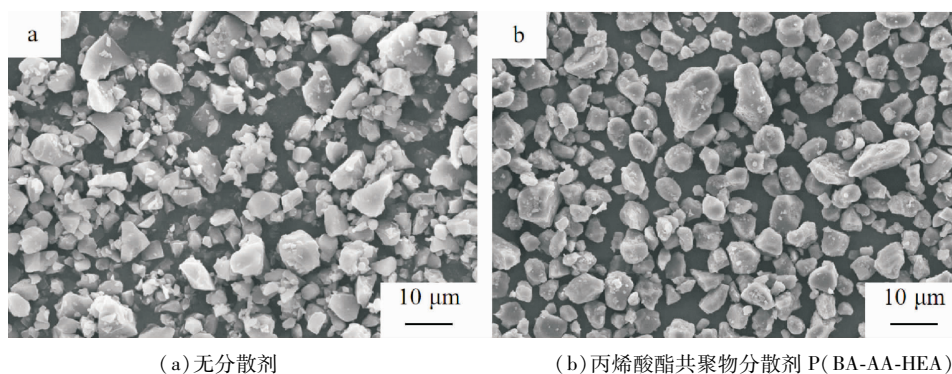


图 4 氢氧化铝表面的 SEM 图片

Fig. 4 SEM image of the surface of aluminum hydroxide

2.5 降粘度性能结果

由于氢氧化铝带有羟基且粒径小,在胶体配制与混合环节中易与环氧树脂发生化学键连接和物理吸附等相互作用。随着填料添加量的增多,这种与环氧树脂的相互作用会愈发强烈,进而显著提升了胶体的黏度,对后续的胶体加工应用造成了不利影响。添加分散剂后,可显著降低氢氧化铝-环氧树脂复合材料的粘度,并且基本解决了胶体粘度随剪切应力变化大的问题,对后续胶体的加工应用有利。以下为降粘具体数据:

2.5.1 同一转速下(30 r/min)

图 5 显示了 5 组氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度随时间变化的关系。

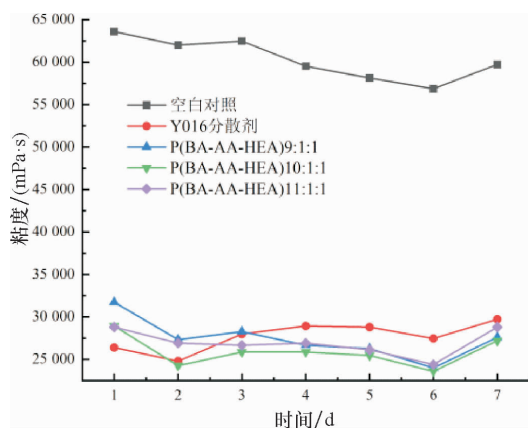


图 5 氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度和时间关系图
Fig. 5 Relationship between viscosity and time of aluminum hydroxide-epoxy resin composites

入分散剂的氢氧化铝粉体颗粒存在较多的团聚现象,形貌不规则;在加入丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA)后,颗粒间的团聚现象明显减少,颗粒分散更加均匀,形貌更规则。

从图 5 可见,在温度为 25 °C 条件下,未添加分散剂的空白对照组粘度较高,7 d 的粘度数据均在 50 000 mPa·s 以上;Y016 分散剂组和丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA)组的粘度明显降低,7 d 的粘度数据均保持在 20 000 ~ 30 000 mPa·s 间,其中丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA)(10:1:1)组降粘度性能最佳。

图 6 显示了 5 组不同丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA)添加量的氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度随时间变化的关系。

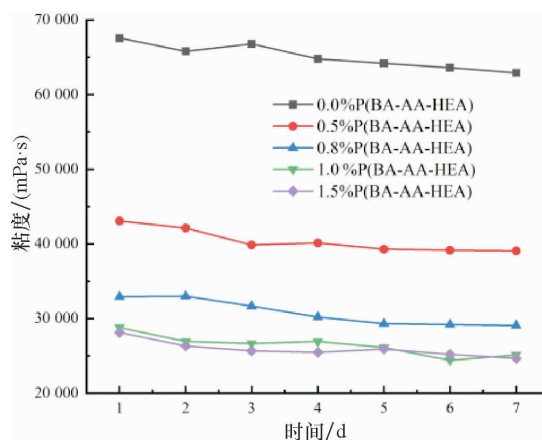


图 6 氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度和时间关系图
Fig. 6 The relationship between viscosity and time of aluminum hydroxide-epoxy resin composites

从图 6 可见,随着丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA)添加量的增加,氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度逐渐下降,并且当添加量从 1% 增

加到 1.5% 时,降粘数据无明显提高,都在 25 000 mPa·s 左右。综上所述,氢氧化铝-环氧树脂复合材料体系降粘度效果最佳的丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 添加量为 1%。

2.5.2 不同转速下

图 7 显示了 5 组氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度随转速变化的关系。

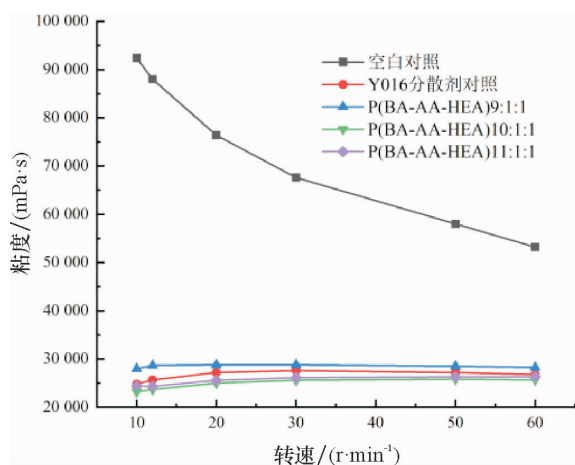


图 7 氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度和转速关系图
Fig. 7 The relationship between viscosity and rotational speed of aluminum hydroxide-epoxy resin composites

从图 7 可见,在 25 °C 条件下,未添加分散剂的空白对照组粘度较高,在 50 000 mPa·s 以上且随转速变化大,不利于后续材料的加工应用;Y016 分散剂组和丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 组的粘度明显降低,均保持在 20 000 ~ 30 000 mPa·s 间,且粘度随转速变化不大,有利于后续材料的加工应用,其中丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) (10:1:1) 组的降粘度性能最佳。

2.6 抗沉降结果

氢氧化铝粉体和环氧树脂混合后,由于粉体和基体极性差异导致两者相容性较差,并且随着放置时间的延长,重力加速度也会产生作用,混合体系出现粉体沉降的问题。

2.6.1 60 °C 抗沉降测试结果

图 8 显示 5 组氢氧化铝-环氧树脂复合材料在 60 °C 下氢氧化铝粉体沉降随时间变化的关系。

如图 8 所示,第 1 天 5 组氢氧化铝-环氧树脂复合材料高度基本一致,均在 6.25 cm 左右;第 2 天,Y016 分散剂组出现明显沉降,Y016 分散剂组氢氧化铝-环氧树脂复合材料高度由 6.29 cm 下

降到 5.91 cm,其他组复合材料无明显变化;后面几天情况相同,Y016 分散剂组复合材料沉降严重,到第 7 天时,下降到 4.21 cm;空白对照组随时间变化逐渐有少量粉体沉降;丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 组 7 天内基本无沉降,直到第 12 天开始有少量沉降。

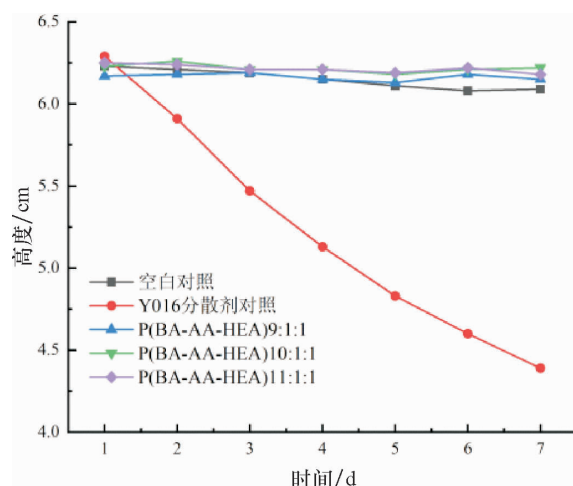


图 8 氢氧化铝-环氧树脂复合材料 60 °C 下沉降和时间关系图

Fig. 8 Relationship between sedimentation and time of aluminum hydroxide-epoxy resin composite at 60 °C

2.6.2 常温抗沉降测试结果

图 9 显示了 5 组氢氧化铝-环氧树脂复合材料常温下氢氧化铝粉体沉降随时间变化的关系。

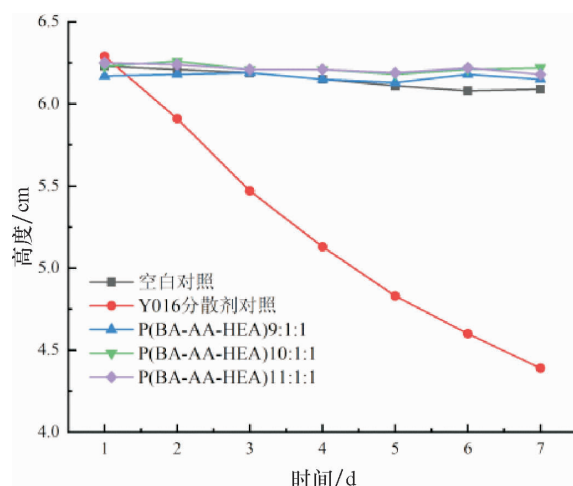


图 9 氢氧化铝-环氧树脂复合材料常温下沉降和时间关系图

Fig. 9 Relationship between settlement and time of aluminum hydroxide-epoxy resin composites at room temperature

如图 9 所示,第 1 天 5 组氢氧化铝-环氧树脂复合材料高度基本一致,均在 6.00 cm 左右;第 5

天, Y016 分散剂组出现明显沉降, Y016 分散剂组氢氧化铝-环氧树脂复合材料高度由 6.01 cm 下降到 5.89 cm, 其他组复合材料无明显变化; 后面几天情况相同, Y016 分散剂组复合材料沉降严重, 到第 10 天时, 下降到 5.61 cm; 到第 15 天时, 下降到 5.39 cm; 到第 22 天时, 下降到 5.19 cm; 到第 30 天时, 下降到 4.87 cm; 空白对照组和丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 组 15 天内基本无沉降, 之后随时间开始出现少量沉降, 到第 30 天时, 基本沉降到 5.50 cm 左右。

2.7 剪切强度测试结果

剪切强度是材料在受到剪切力作用时所能承受的最大剪切应力的能力。在材料科学和工程领域中, 剪切强度是评估材料性能的关键指标之一。当材料的剪切强度较高时, 材料在承受剪切力时更加稳定, 不易发生破坏。如表 2 所示, 加了丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 的氢氧化铝-环氧树脂复合材料材料剪切强度比空白对照组高 2.371 MPa, 说明添加聚合物分散剂可以大大地提高氢氧化铝-环氧树脂复合材料的力学性能。材料剪切强度高有以下优点: ①增强结构稳定性: 在需要承受剪切力的应用场景中, 如建筑结构、机械部件等, 高剪切强度的氢氧化铝-环氧树脂复合材料能够提供更好的结构稳定性, 减少因剪切力导致的破坏和失效风险; ②提高耐用性: 高剪切强度意味着复合材料在长期使用过程中更能抵抗剪切应力的影响, 从而延长使用寿命, 减少维护和更换的频率; ③扩大应用范围: 由于具有高剪切强度, 氢氧化铝-环氧树脂复合材料可能适用于更多对剪切性能要求较高的领域, 如航空航天、汽车制造等; ④提升安全性: 在一些对安全性要求极高的领域, 如桥梁、高层建筑等, 使用高剪切强度的材料能够增加整体结构的安全性, 减少因材料失效导致的安全事故风险。

参考文献:

- [1] 郭兴龙. PCB 工厂粉尘爆炸危险性分析及预防[J]. 印制电路信息, 2020, 28(4): 43-48.
- [2] Alves L, Ferraz E, Santaren J, et al. Improving colloidal stability of sepiolite suspensions: Effect of the mechanical disperser and chemical dispersant[J]. Minerals, 2020, 10(9): 779.
- [3] Evans R, Napper D H. Steric stabilization II[J]. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 1973, 251(5): 329-336.
- [4] 胡岳华, 徐竞, 邱冠周, 等. 细粒浮选体系中颗粒间静电及范德华相互作用[J]. 有色矿冶, 1994, (2): 16-21.
- [5] 周峰. 聚合物(超)分散剂的合成及分散性能研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2000.
- [6] 王春晓, 廖列文, 涂星, 等. 丙烯酸类聚合物分散剂的制备[J]. 河北化工, 2004, (3): 5-9.

表 2 添加不同分散剂后材料的剪切强度对比
Table 2 Comparison of shear strength of materials after adding different dispersant

样品名称	剪切强度/MPa
空白对照组	9.246
Y016 分散剂组	11.054
丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 组	11.617

3 结 论

在反应温度 90 °C、反应 3 h、引发剂 BPO 用量为 3wt. % 和链转移剂 DDM 用量为 5wt. % 条件下成功制备了丙烯酸酯三元共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA)。本研究中, 丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 表现出较高的转化率和良好的流动性。P(BA-AA-HEA) 由于侧链较多, 产生一定的空间屏障效应, 并且由于具有较高的羧基基团浓度, 为氢氧化铝粉体颗粒提供了更多的锚定点。当单体配比为 $m(\text{氢氧化铝}):m(\text{环氧树脂}):m(\text{分散剂})=160:80:1.6$, 即丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 添加量为 1% 时, 氢氧化铝-环氧树脂复合材料体系达到最佳分散降粘效果。具体而言, 和 Y016 分散剂组对比, 丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 组在保持氢氧化铝-环氧树脂复合材料粘度在 26 000 mPa·s 左右的同时, 还具有 7 天内氢氧化铝粉体颗粒无明显沉降的优异抗沉降效果; 并且添加丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 后材料的剪切强度有明显提高。综上所述, 由于丙烯酸酯共聚物分散剂 P(BA-AA-HEA) 具有良好的降粘、抗沉降效果以及使用后可提高复合材料力学性能、稳定性等优势, 因此, 其可应用于氢氧化铝填料和环氧树脂体系中。

- [7] 王正东,张雪莉,胡黎明. 超分散剂的结构特征与合成路线[J]. 化学世界,1996,(2):59-63.
- [8] 唐聪明,李新利. 水性体系分散剂的研究进展[J]. 四川化工,2005,(3):26-28.
- [9] 李新利. 超分散剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品,2011,19(4):39-42.
- [10] 黄广华,潘志东,王燕民. 改性聚丙烯酸分散剂在研磨镨掺杂硅酸锆色料中的应用[J]. 硅酸盐学报,2019,47(12):1776-1783.
- [11] Huang G H, Pan Z D, WANG Y M. Synthesis of sodium polyacrylate copolymers as water-based dispersants for ultrafine grinding of praseodymium zirconium silicate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2018:558:591-599.
- [12] 王鑫亮. 丙烯酸类共聚物分散剂的分子设计及其应用研究[D]. 上海:华东师范大学,2019.
- [13] 赵建华,吴嘉颖,柯耀斌,等. 丙烯酸共聚物超分散剂(DM-AA)的合成及性能评价[J]. 应用化工,2023,52(4):1019-1023.
- [14] Sun X,Xu J,Yu C,et al. Preparation and dispersion properties of polyacrylate copolymer dispersant[J]. Pigment & Resin Technology, 2025,54(1):125-133.
- [15] BoonLeong L,TeckChye D A. Development of poly(butyl acrylate-co-oleic acid) as biobased polymeric dispersant and its application in preparation of pigment concentrate[J]. Journal of Applied Polymer Science,2022,139(42):e53022.
- [16] 葛毅,向阳,吴建军,等. 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-甲氧基聚氧乙烯醚(500)丙烯酸酯共聚物水性超分散剂的合成[J]. 电镀与涂饰,2021,40(8):660-664.
- [17] 刘木林. 分散剂在水性建筑涂料中的应用研究[J]. 中国涂料,2023,38(10):39-43,55.
- [18] 刘木林. 丙烯酸嵌段共聚分散剂的合成及其在水性工业涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装,2024,27(9):18-22.
- [19] 张钰,张军平,李垚,等. 超分散剂的研究及应用现状[J]. 玻璃钢/复合材料,2012(6):86-88,40.

【责任编辑:陈 钢】