

分散剂在氧化锌压敏电阻浆料制备中的应用

Application of dispersant in preparation of ZnO varistor paste

罗英

西安海驰电子化工科技有限公司 西安 710082

摘要：分散剂是一种在分子内同时具有亲油性和亲水性两种相反物质的界面活性剂。分散剂广泛应用于压敏电阻浆料制备过程中，能有效改善浆料性能，稳定分散效果，提高压敏电阻性能。

关键词：分散剂，氧化锌压敏电阻，浆料，制备，应用，聚丙烯酸铵

1 引言

分散剂是一种在分子内同时具有亲油性和亲水性两种相反物质的界面活性剂。分散剂是促成原材料颗粒均匀分散化于介质中，建立稳定飘浮体的制剂。分散剂主要利用静电效应和空间位阻效应，对浆料起到了分散效应。固体粒子分散过程分为湿润，分散或碎裂，阻止重新聚集三个阶段。

分散剂通常可分无机分散剂和有机分散剂两类。文章介绍了聚丙烯酸铵分散剂的合成，技术指标，和分散剂在氧化锌压敏电阻浆料制备中的应用。

2 分散剂的基本原理

2.1 双电层原理

2.1.1 双电层

浆料使用的分散剂必须水溶，它们被选择地吸附到粉体与水的界面上。

(1) 常用的是阴离子型，它们在水中电离形成阴离子，并具有一定的表面活性，被粉体表面吸附。粉状粒子表面吸附分散剂后形成双电层，阴离子被粒子表面紧密吸附，被称为表面离子。

(2) 在介质中带相反电荷的离子称为反离子。它们被表面离子通过静电吸附，①反离子中的一部分与粒子及表面离子结合的比较紧密，它们称束缚反离子。它们在介质中成为运动整体，带有负电荷。②另一部分反离子则包围在周围，它们称为自由反离子，形成扩散层。

这样在表面离子和反离子之间就形成双电层。

图 1 示出静电稳定作用。

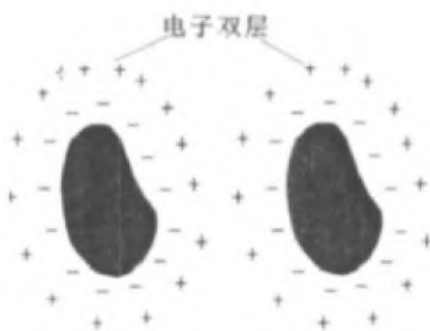


图 1 静电稳定作用

2.1.2 动电电位

动电电位：微粒所带负电与扩散层所带正电形成双电层，称动电电位。

热力电位：所有阴离子与阳离子之间形成的双电层，相应的电位。

起分散作用的是动电电位而不是热力电位，动电电位电荷不均衡，有电荷排斥现象，而热力电位属于电荷平衡现象。

如果介质中增大反离子的浓度，而扩散层中的自由反离子会由于静电斥力被迫进入束缚反离子层，这样双电层被压缩，动电电位下降，当全部自由反离子变为束缚反离子后，动电电位为零，称之为等电点。没有电荷排斥，体系没有稳定性发生絮凝。

2.2 位阻效应

一个稳定分散体系的形成，除了利用静电排斥，即吸附于粒子表面的负电荷互相排斥，以阻止粒子与粒子之间

的吸附 / 聚集而最后形成大颗粒而分层 / 沉降之外, 还要利用空间位阻效应的理论, 即在已吸附负电荷的粒子互接近时, 使它们互相滑动错开, 这类起空间位阻作用的分散剂一般是非离子表面活性剂。灵活运用静电排斥配合空间位阻的理论, 即可以构成一个高度稳定的分散体系。图 2 示出空间位阻稳定作用。

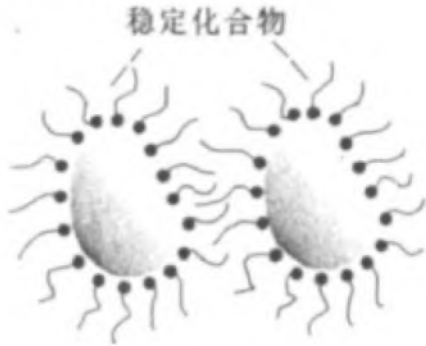


图 2 空间位阻稳定作用

高分子吸附层有一定的厚度, 可以有效地阻挡粒子的相互吸附, 主要是依靠高分子的溶剂化层, 当粉体表面吸附层达 8~9 nm 时, 它们之间的排斥力可以保护粒子不致絮凝。所以高分子分散剂比普通表面活性剂好。

3 分散剂的作用过程

3.1 固体粒子分散过程

固体粒子在介质中的分散过程一般分为三个阶段。

(1) 固体粒子的湿润

湿润是固体粒子分散的最基本的条件, 若要把固体粒子均匀地分散在介质中, 首先必须使每个固体微粒或粒子团, 能被截至充分地湿润。

(2) 离子团的分散或碎裂

此过程中要使粒子团分散或碎裂, 涉及粒子团及内部的固固界面分离问题。分散剂的类型不同在粒子团的分散或碎裂过程中所起的作用也有所不同。

① 通常, 以水为介质时, 固体表面往往带负电荷。对于阴离子分散剂虽然也带负电荷, 但在固体表面电势不是很强的条件下, 阴离子分散剂可通过范德华力克服静电排斥力或通过镶嵌方式而被吸附于缝隙表面, 使表面因带同种电荷而排斥力增强, 以及渗透水产生渗透压共同作用使微粒间的粘结度降低, 减少了固体粒子或粒子团碎裂所需

机械功, 从而使粒子团被碎裂或使粒子碎裂成更小的晶体, 并逐步分散在液体介质中。

② 非离子分散剂也是通过范德华力被吸附于缝隙壁上, 非离子分散剂存在不能使之产生点排斥力但能产生熵斥力及渗透水化力, 使粒子团中微裂缝间的粘结强度下降而有利于粒子团碎裂。阳离子分散剂可以通过静电吸引力吸附于缝隙壁上, 但吸附状态不同于阴离子分散剂和非离子分散剂。

(3) 阻止固体微粒的重新聚集

固体微粒一旦分散在液体中, 得到的是一个均匀的分散系, 但稳定与否取决于各自分散的固体微粒能否重新聚集形成凝聚物。

3.2 分散剂在水介质中的分散稳定作用

(1) 对非极性固体粒子的分散作用

分散剂加入悬浮体后, 由于分散剂可以降低水的表面张力, 而且分散剂的疏水键可以通过范德华力吸附于非极性固体颗粒表面, 亲水基伸入水中提高其表面的亲水性, 使非极性固体粒子的润湿性得到改善。

(2) 对带电质点的分散稳定作用

① 离子型分散剂与质点表面带有同种电荷

当离子型分散剂所带电荷与质点表面相同时, 由于静电斥力而使离子型分散剂不易被吸附于带点的质点表面; 但若离子型分散剂与质点间的范德华力较强, 能克服静电斥力时离子型分散剂可通过特性吸附而吸附于质点表面, 此时会使质点表面的 zeta 电势的绝对值升高, 使带点质点在水中更稳定。

② 离子型分散剂与质点表面带有相反电荷

若使用的离子型分散剂与质点间所带电荷相反, 在分散剂浓度较低时, 质点表面电荷会被中和, 使静电斥力消除, 可能发生絮凝; 但当分散剂浓度较高时, 在生成了电性中和的粒子上再吸附了第二层分散剂离子后, 固体颗粒又重新带有电荷, 由于静电的斥力又使固体微粒重新被分散。

3.3 分散剂在有机介质中的分散稳定作用

质点在有机介质中的分散主要是靠空间位阻产生熵斥力来实现的。对于非极性的质点, 以克服质点间的范德华力而稳定分散于有机介质中。

4 分散剂分类

分散剂是促成原材料颗粒均匀分散化于介质中, 建

立稳定飘浮体的制剂。分散剂一般分为无机分散剂和有机分散剂两类。常用的无机分散剂有硅酸盐类（例如硅酸钠）和碱金属磷酸盐类（例如三聚磷酸钠，六偏磷酸钠和焦磷酸钠等）。有机分散剂包含三乙基己基磷酸，十二烷基硫酸钠，甲基戊醇，纤维素化合物，聚丙烯酰胺，古尔胶，脂肪酸聚乙二醇等。

也可以说分散剂能提高和改善固体或液体物料分散性能的助剂。固体粉料球磨时，加入分散剂，有助于颗粒粉粉碎并阻拦已碎颗粒凝聚而保持分散化体稳定。不溶解水的油性液体在高剪切应力搅匀下，可分散成很小的液珠，停搅匀后，在界面张力的作用下很快分层，而加入分散剂后搅拌，则能形成稳定的乳浊液。其主要作用是降低液—液和固—液间的界面张力。因而分散剂也是表面活性剂。

分散剂按使用介质的不同可分为水性和非水性分散剂；按分散剂所带电荷性质的不同可分为离子型分散剂（阴离子型和阳离子型）和非离子型分散剂；按化学成分的不同可分为无机分散剂、有机小分子分散剂和聚合物分散剂。

5 聚丙烯酸铵分散剂

5.1 结构决定性能

丙烯酸也属于羧酸。它的聚合是其烯基作为枝接扩链聚合的活性功能基团。聚丙烯酸的分子结构中诸多的侧链羟基决定了其离子特性与空间位阻效果优于一般其它的羧酸。

聚丙烯酸铵分散剂为疏水改性的聚合物分散剂，是一种有机高分子阻垢分散剂，具有降低研磨料粘度特点。适用于多种浆料研磨的高效分散。用量低，聚丙烯酸铵分散剂的分散性较一般的抗水型分散剂高，因而用量低。聚丙烯酸铵分散剂适用于多种浆料研磨的高效分散，广泛用于含粉体颗粒类，化工，涂料，陶瓷，电子，高分子材料，油田，农化等相关行业。

聚丙烯酸铵分散剂以丙烯酸为单体，过硫酸铵为引发剂，异丙醇为链转移剂和移热剂，合成了低分子量聚丙烯酸铵。

5.2 聚丙烯酸铵合成

聚丙烯酸铵分散剂，采用水溶液聚合法，醇类溶剂（异丙醇）为移热溶剂和链转移剂，过硫酸铵为引发剂，通过连续滴加丙烯酸铵溶液和引发剂溶液的混合物，在 80~90℃ 回流温度下进行聚合反应，通过调节异丙醇和过硫酸铵的用

量，合成出平均分子量为 3000~10000 的低分子量聚丙烯酸铵。

聚丙烯酸铵作为一种新型的功能高分子材料，其分子量大小对其应用范围有着直接影响，依据分子量大小的不同，分别作为分散剂，增稠剂和絮凝剂，可广泛应用于陶瓷行业，造纸行业。

5.3 聚丙烯酸铵溶解性

聚丙烯酸铵是水溶性的高分子聚合物，所以聚丙烯酸铵易溶于水，在冷水中也能完全溶解，所以聚丙烯酸铵溶解性很好，可以加速悬浮液中粒子的沉降，有非常明显的加快溶液澄清，促进过滤等效果。

5.4 聚丙烯酸铵指标

聚丙烯酸铵技术指标列于表 1。

表 1 聚丙烯酸铵技术指标

序号	项目	指标
1	颜色外观	无色或浅黄色透明液体
2	密度 (20℃ g/cm ³)	1.1
3	粘度 (mPa s)	20~30
4	pH (表观 50%水溶液)	6.5~8.5
5	固含量 %	≥ 30
6	游离单体含量 %	≤ 0.50
7	分子量	3000
8	化学类型	阴离子，疏水改性
9	水溶性	易溶于水
10	推荐用量 %	0.3~1.0 (填料)

6 分散剂在浆料制备中的作用

6.1 助磨作用

在氧化锌压敏电阻材料湿法生产粉碎（料浆研磨）过程中，固体表面积不断增大，表面能随之增加，颗粒料球磨到一定时间和细度时，往往会难磨甚至产生团聚，“逆研磨”现象。而分散剂吸附于固体表面，由于其静态稳定及空间稳定机制能有效地降低颗粒表面能，使粉碎所需能量也相应降低，颗粒更易被粉碎。另外，分散剂能吸附于颗粒表面的裂缝中，积蓄破坏应力，以巨大的劈裂应力将颗粒裂开。这几种作用都可以有效地提高粉碎效率，降低颗粒粒径，缩短粉碎时间，节能降耗，提高生产效率。

6.2 稳定分散作用

制备过程中浆料的性质直接影响着颗粒粉料成形性能，乃至产品的最终质量。在浆料配制中，加入适量的分散剂可有效地防止粒子的团聚，原料各组分可均匀分散于介质

中。研究还发现,加入分散剂得到的浆料粘度明显降低,流动性好,浆料性质均匀稳定,达到稳定分散的作用。而且制备获得的粉料粒度更细,粉料粒度分布均匀,粒形更接近于球形,从而改善了颗粒料的形貌,增加了坯体强度,这些都对提高氧化锌压敏电阻产品的性能和降低制备成本起到重要的作用。

6.3 稀释减水,节能降耗作用

以氧化锌压敏电阻为例,大部分生产厂家采用的是粉碎后制浆喷雾造粒的方法,料浆含水率在35%~45%,经喷雾干燥塔喷雾造粒后,成型压制要求颗粒料含水量仅为0.2%~1.2%,干燥过程中需要消耗大量的能源。因此根据材料的不同,选择加入适当的分散剂能有效地降低料浆粘度,提高料浆的固含量,减少水的加入量,降低能耗。

7 分散剂改善压敏电阻电性能

(1) 改善氧化锌压敏电阻的小电流特性和大电流特性

研制了聚丙烯酸铵分散剂量和球磨时间对氧化锌压敏电阻材料电性能的影响。研究表明,适量的聚丙烯酸铵分散剂配合适当的球磨时间,可有效提高氧化锌粉体与添加剂的球磨混合效率,改善氧化锌压敏电阻的小电流特性和大电流特性。

(2) 解决纳米材料团聚问题,提高氧化锌压敏电阻通流能力

压敏电阻的通流能力与材料的化学成分,制造工艺及其几何尺寸等因素有关。要提高通流能力,必须提高氧化锌压敏电阻器微观结构和成分的均匀性,避免由于局部电流密度过大而引起压敏电阻器的破坏。

氧化锌压敏电阻为多晶陶瓷烧结体,在形成多晶陶瓷的烧结过程中,初始氧化锌粉料的颗粒形状和大小会影响最终烧成多晶陶瓷的微观结构,进而影响压敏电阻的性能。颗粒细的球状氧化锌粉有助于改善压敏电阻的微观均匀性。通过使用均匀的球状氧化锌纳米材料作为混合料,可以提高氧化锌电阻片性能尤其是通流能力。但是纳米材料存在自身易于团聚的问题。团聚过程是颗粒表面能减小的自发过程,颗粒越细小,团聚越容易发生。

采用分散剂表面改性的方法来解决团聚问题。具体做法是在添加剂球磨过程中加入合适的分散剂。该分散剂应

是一种非离子型表面活性剂,它能够吸附于纳米氧化物粒子的表面,形成一层保护膜,对粒子间的各种缔合力起到减弱或屏蔽作用,并产生一种新的空间位阻斥力,阻止粒子间团聚,提高料浆的稳定性和流动性。

参考文献

- 1 黄卓英. 分散剂的作用原理和作用过程. <https://wenku.baidu.com/view/2e20f8fc910ef12d2af9e7a0.html>
- 2 孙曼灵. 润湿分散剂的作用机理与应用. 2010第二届中国建筑胶粘剂发展论坛, 42~48页. <https://www.docin.com/p-1701968778.htm>
- 3 张文政, 韩雪, 刘蕴玄, 任子. 低分子量聚丙烯酸铵的制备及应用. 沈阳化工学院学报, 第22卷第3期, 2008年9月, Vol.22, No.6, 234~236
- 4 李天仝, 张彦昌, 王冬梅, 赵献增. 低分子量聚丙烯酸铵分散剂的合成研
- 5 周桃生, 李秋红, 郑克玉, 米杰. 分散剂及其在陶瓷制备中的应用. 湖北大学学报(自然科学版), 第23卷第4期, 2001年12月, 331~334
- 6 巩枫, 胡大双, 杨建平, 李珊. 分散剂在铁氧体软磁材料制备中的应用. 陶瓷, 2009, No.6, 40~42
- 7 胡大双, 鲁亚明, 李珊. 分散剂在铁氧体浆料中的分散作用. 磁性材料及器件, Vol.40 No.3, 2009年6月, 64~66
- 8 潘欣欣, 王忆, 蔡进军, 姚少喜. 分散剂在制备高性能永磁体中的应用研究. 材料导报网刊, 2011年3月, 第6卷第1期, 37~38
- 9 易月初. 氧化锌及分散剂性能与氧化锌浆料性能关系的探讨. 电瓷避雷器, 1997年第02期, 41~45
- 10 王佩艺. ZnO压敏电阻器制备过程对电性能的影响. [学位论文], 华南理工大学, 2014年
- 11 提高ZnO压敏电阻通流能力的方法研究. <https://wenku.baidu.com/view/567fb8daa21614791611280c.html>