

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.011

制备工艺对共混物中水溶性分散相状态及水溶过程的影响

李青寰, 毕超

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 当与聚合物载体共混后, 由于聚合物的包覆作用, 水溶性分散相从共混物中释放的速率大大降低。共混物的制备工艺是影响分散相在聚合物基体内分散状态的关键因素, 同时分散状态又对分散相水溶过程有着直接的影响。利用自制同向全啮合间歇式混合器, 从转子转速、混合时间和转子结构三个方面入手, 研究制备工艺对水溶性分散相在聚合物基体中的分散状态及分散相水溶过程的影响, 从而为实现对水溶性分散相释放速率的控制提供一定的理论支撑。

关键词: 制备工艺; 分散状态; 水溶过程

中图分类号: TQ320.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0056-05

Effects of Preparation Process on Dispersive State and Water-solution Process of Water-soluble Dispersed Phase in the Mixture

Li Qinghuan, Bi Chao

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Blending with the polymer matrix, the rate of release of the water-soluble dispersed phase from the mixture is effectively reduced due to the coating effect of the polymer. The preparation process of the mixture is one of the key factors which affect the dispersive state of the dispersed phase in the polymer matrix. Meanwhile, the dispersive state has a direct effect on the water-solution process of the dispersed phase. A series of experiments were done to study the effects of preparation process on the dispersive state and the water-solution process of the water-soluble dispersed phase in the mixture by using a self-made co-rotating intermeshing batch mixer. The preparation process considered herein include rotor speed, mixing time and rotor structure. The results obtained is helpful to provide the theoretical support for the control of the release rate of the water-soluble dispersed phase.

Keywords : preparation process ; dispersive state ; water-solution process

当与聚合物载体共混后, 由于聚合物的包覆作用, 水溶性分散相从共混物中释放的速率大大降低。很多缓释药剂的缓释作用正是基于这一原理^[1-4]。共混物的制备工艺是影响分散相在聚合物基体内分散状态的关键因素。前人在改善分散状态方面的研究主要集中于混合设备类型对比^[5-7]、混合元件结构优选^[8-10]以及操作工艺优化等方面^[11-13]。与此同时, 分散状态又对分散相水溶过程有直接影响^[2, 14]。理想情况下, 分散相在聚合物基体内的分散尺度将足够小, 且可以形成自表层到内部的有效连通路程, 才能实现水溶性分散相以一定的释放速率缓慢并充分的释放。

笔者利用自制的同向全啮合间歇式混合器, 从转子转速、混合时间和转子结构三个方面入手, 研究制备工艺对水溶性分散相在聚合物基体中的分散状态及分散相水溶过程的影响, 从而为控制水溶性分散相的释放速率提供一定的理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯 (PP) 粉料: PPH-XD-650, 茂名实华东成化工有限公司;

NaCl : 工业级, 中盐北京市盐业公司;

纯水: 自制。

1.2 主要设备及仪器

同向全啮合间歇式混合器: TNJH-37.5 型, 自制, 见图 1 ;

水溶性分散相水溶过程测量装置: 自制, 见图 2 ;

平板硫化机: XLB-D 型, 青岛瑞嘉橡胶机械有限公司;

扫描仪: Canon MF4400 型, 佳能 (中国) 有限公司;

梅特勒-托利多电子天平: AL204 型, 梅特勒-

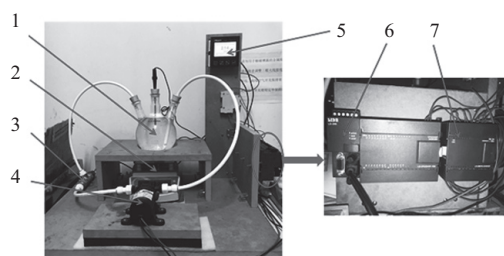
联系人: 毕超, 博士, 副教授, 主要从事聚合物加工设备与工艺研究

收稿日期: 2017-05-01

托利多仪器(上海)有限公司。



图1 同向全啮合间歇式混合器



1—三口烧瓶;2—磁力搅拌器;3—电导池;4—电动隔膜泵;
5—电导率测量仪;6—PLC;7—EM235 模块

图2 水溶性分散相水溶过程测量装置

1.3 试片制备

将混合器加热到 180°C , 并保温 20 min。混合器低速运转状态下, 加入 20.00 g PP 粉料。待 PP 完全熔融后, 关闭混合器, 并加入 (0.1 ± 0.001) g NaCl。设定转子转速和混合时间后, 开始混合。混合完毕后, 在平板硫化机上用压制模具将共混物压制成为尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的试片。平板硫化机的合模压力为 2 MPa, 保压时间为 30 s。压制后卸压并缓慢冷却, 防止试片骤冷碎裂。

将试片放入水溶性分散相水溶过程测量装置中进行冲洗实验, 实验中使用纯水对试片进行冲洗, 其初始电导率不高于 $0.6\text{ }\mu\text{s/cm}$, 通过测定溶液电导率来分析水溶性分散相的水溶过程。

1.4 试片染色

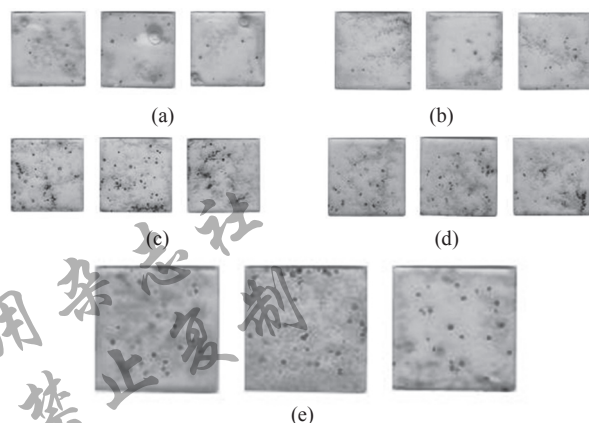
冲洗实验完毕后, 将试片烘干, 并放入蓝色染料中浸泡 24 h。擦去表面及四周的染料后, 利用扫描仪扫描成图片。图中蓝色斑点即为 NaCl 溶解后形成的空穴。蓝色斑点越多, 代表释放出来的 NaCl 含量越多。每组三个试片中蓝色斑点数量差异越小, 且分布越均匀, 则混合器的分散混合效果越好。斑点大小的均匀性, 体现了混合器的分散混合能力。

2 结果与讨论

2.1 转子转速对水溶规律的影响

实验中设定的转子转速分别为 30, 60, 90, 120 r/min 以及 150 r/min, 混合时间设定为 30 s。在将共混物压制成为试片后, 任取三片进行冲洗实验。

溶解释放完毕后染色的试片图像如图 3 所示, 当转速为 30 r/min 和 60 r/min 时, 蓝色斑点的数量较少, 且斑点相互之间并不联通 (见图 3a 和图 3b), 说明在这两种工况下制备的试片中能够释放出的 NaCl 含量较少。当转速为 90 r/min 时, 试片所含蓝色斑点数量最多, 且相对聚集有连通现象。随着转速的再次增加, 120 r/min 和 150 r/min 工况下的试片所含蓝色斑点数量又减少, 且连通趋势降低 (见图 3c、图 3d 和图 3e), 说明随着转速的再次提高, 试片中能够溶解到水中的 NaCl 又逐渐减少。



a—30 r/min; b—60 r/min; c—90 r/min;
d—120 r/min; e—150 r/min

图3 染色后的试片

对每种工况下三个试片进行冲洗实验所得的电导率曲线进行平均值处理, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 当转速为 30 r/min 和 60 r/min 时, 在 2 h 后溶液的电导率分别为 $3.11\text{ }\mu\text{s/cm}$ 和 $3.21\text{ }\mu\text{s/cm}$ 。该数值相对较低, 说明这两个工况下制备的试片中能够溶解出的 NaCl 含量较少。这一点正好与图 3a 和图 3b 所示的试片中含有的蓝色斑点较少相一致。两条曲线都有一个明显特征, 就是快速溶解阶段 (20 ~ 300 s) 很短促 (说明试片表层的 NaCl 快速溶解), 而后续的缓释阶段 (300 s ~ 2 h) 曲线斜率较低 (也就说明试片内部的 NaCl 没有完全释放出来)。当转子转速为 90 r/min 时, 2 h 后溶液的电导率为 $5.95\text{ }\mu\text{s/cm}$, 这说明此转速下的混合能够起到很好的分散效果, 让试片内部的 NaCl 形成良好的连接通路, 当分布在试片表面的 NaCl 溶解到水中后, 位于试片内部的 NaCl 能够沿着通路继续溶解。而且, 转速为 90 r/min 时曲线的快速溶解阶段 (20 ~ 700 s) 的斜率也高于 30 r/min 和 60 r/min 工况下的斜率, 这也说明了此条件下试片

表面所含有的 NaCl 连接通路的起点的数量较多。这与图 3c 中三个试片所示的蓝色斑点分布状态相一致。如图 4 所示,当转速提高到 120 r/min 和 150 r/min 时,2 h 后溶液的电导率出现了下降的情况,分别为 $4.59 \mu\text{s}/\text{cm}$ 和 $3.35 \mu\text{s}/\text{cm}$,这说明随着转速的再度升高,每片试片能够溶解出的分散相含量在减少。这与图 3c、图 3d 和图 3e 中试片所表现出蓝色斑点的分布趋势相一致。按照这一规律,可以认为在这几组工况下,90 r/min 有较好的分布混合和分散混合效果。这种工艺能在共混时将水溶性分散相很好地分布到聚合物基体当中。转速高过这一值后,可能由于聚合物的剪切变稀性质,水溶性分散相不能在聚合物基体中有很好的研磨过程的同时,也不能形成良好分布的细微形态。这样就不能使得更多的分散相能在后续溶解过程中释放出来。

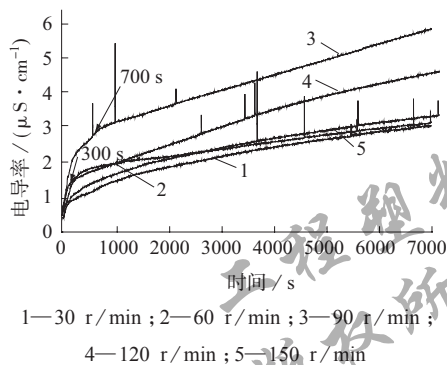
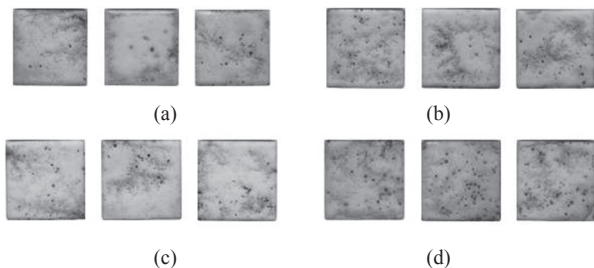


图 4 电导率变化曲线

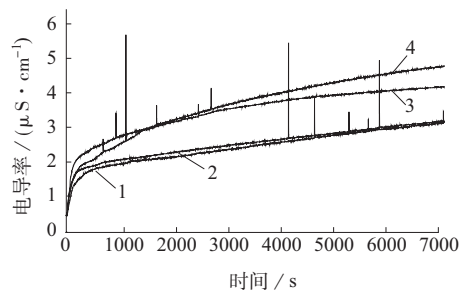
2.2 混合时间对水溶规律的影响

设定的混合时间分别为 30 s, 1 min, 2 min 以及 4 min, 转子转速设定为 60 r/min。在将共混物压制成试片后,任取三片进行冲洗实验。溶解释放完毕后染色试片图像如图 5 所示,当混合时间为 30 s 时,蓝色斑点的数量最少(见图 5a),随着混合时间的增长,蓝色斑点的数量呈增加趋势(见图 5b、图 5c 和图 5d)。对每种工况下三个试片进行冲洗实验所得的电导率曲线进行平均值处理,如图 6 所示。



混合时间: a—30 s; b—1 min; c—2 min; d—4 min

图 5 染色后试片



混合时间: 1—30 s; 2—1 min; 3—2 min; 4—4 min

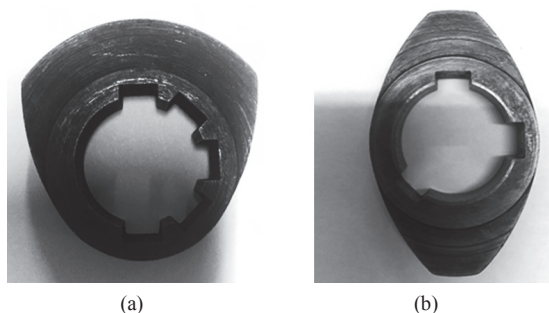
图 6 电导率变化曲线

从图 6 可以看出,随着混合时间的增长,2 h 后溶液的电导率呈增大的趋势。但从 30 s 增加到 1 min 时,从曲线 1 和曲线 2 的趋势以及电导率从 $3.21 \mu\text{s}/\text{cm}$ 增大到 $3.24 \mu\text{s}/\text{cm}$ 来看,混合时间对可释放出的 NaCl 含量影响不大。当混合时间增大到 2 min 时,2 h 后溶液电导率达到 $4.25 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。当混合时间增大到 4 min 时,缓释阶段更为明显,且在 2 h 时的电导率达到了 $4.86 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。这说明增加混合时间对于混合效果的改善是有效的。这正好与图 5 中试片所示蓝色斑点的分布状态相一致。当混合时间较短时,虽然图 5a 和图 5b 中各自三块试片的蓝色斑点含量大致相同,但由于数量较少,且未能互相连通,也就佐证了对应混合时间下所得到的共混物试片能够释放的 NaCl 的含量偏低。随着混合时间增加,图 5b、图 5c 和图 5d 中试片所含蓝色斑点逐渐增加,正好与图 6 中曲线 2、3 和 4 的电导率值增加相对应,也就代表了从试片中释放到溶液中的 NaCl 的含量有所增加。因此,延长混合时间是改善混合质量、增加水溶性分散相释放含量的有效途径。

2.3 转子结构对水溶规律的影响

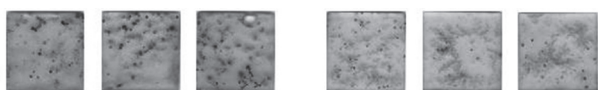
实验采用的工况为混合时间 1 min, 转子转速 60 r/min。采用了如图 7 所示的单头和双头两种转子结构。

图 8 给出了溶解释放完毕后染色的试片图像,图 8a 和图 8b 相比较有更多的蓝色斑点,且能够看到一定的连通状,这说明单头转子制备的试片中能够释放出的 NaCl 较多,且连通路径更加充分,有利于蓝色染料渗入基体。而图 8b 中的蓝色斑点较少,且大多独立存在。可见转子结构对试片中能够溶解到水中的 NaCl 含量有很大影响。对每种工况下三个试片进行冲洗实验所得的电导率曲线进行平均值处理,如图 9 所示。



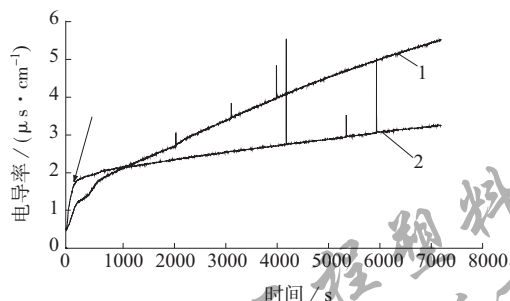
(a) (b)
a—单头转子; b—双头转子

图7 单头转子和双头转子结构图片



(a) (b)
a—单头转子制备; b—双头转子制备

图8 染色后试片



1—单头转子制备; 2—双头转子制备

图9 电导率变化曲线

图9中曲线2的快速溶解阶段(20 s~180 s)比较明显,而后续阶段电导率增长较缓。这说明使用双头转子制备的试片在表层NaCl溶于水后,内部的NaCl很难溶解出来。与之相比,曲线1的快速溶解阶段和缓释阶段的划分并不明显,虽然在曲线1的初始阶段NaCl溶解速率较低,但在表层的NaCl溶于水后,内部的NaCl从连通路程中不断释放出来。在曲线1的初始阶段NaCl溶解速率较低的原因可能是由于单头转子制备的试片表层的NaCl粒径较小。而曲线1能够始终保持电导率增加的原因是因为单头转子结构能够在混合器内产生比双头转子更高的压力差,由此形成的剪切较大,对分散相的破碎作用较强,使得更加微小的分散相形成了自试片表层到内部的连通路程,也就有比曲线2更加多的NaCl能够沿着路径溶解到水中。

3 结论

就制备工艺对水溶性分散相水溶过程的影响进行了研究,结果发现:

(1) 相同混合时间下,在转速较低即 30 r/min

和 60 r/min 工况下制备的试片在溶解释放过程中的电导率变化趋势和最终含量都比较接近,能够释放出的NaCl含量较少。随着转子转速的提高,释放出NaCl含量呈现先增大后减小的趋势,当转速为 90 r/min 时,出现了变化趋势的转折。

(2) 相同转速下,随着混合时间的增加,NaCl的释放速率和所能释放出的含量都呈增加趋势。

(3) 相同工艺下由单头转子制备的试片的电导率曲线与双头转子制备的相比,能够始终保持电导率的上升趋势,最终释放的NaCl含量比同向制备的释放含量要多。

由此可见,一定程度上,水溶性分散相溶解过程与制备工艺之间具有明显的关系。研究内容可为实现水溶性分散相释放速率的控制提供一定的理论支撑。

参考文献

- [1] 金丽霞. 药物缓释载体材料在医药领域中的研究及应用[J]. 中国组织工程研究, 2011, 15(25):4 699-4 702.
Jin Lixia. Drug delivery materials in the field of medicine and its application[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2011, 15(25):4 699-4 702.
- [2] 胡颖. 药用高分子在缓释制剂中的应用现状[J]. 实用医药杂志, 2008, 25(7):861-863.
Hu Ying. Application of medicinal macromolecules in controlled release preparations[J]. Practical Journal of Medicine & Pharmacy, 2008, 25(7):861-863.
- [3] 曾春香, 张斯汉. 缓释、控释药用高分子材料的临床应用[J]. 中国组织工程研究, 2010, 14(21):3 939-3 942.
Zeng Chunxiang, Zhang Sihan. Clinical application of sustained-release and controlled-release medical polymer materials[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2010, 14(21):3 939-3 942.
- [4] 郭剑, 茹克林, 王琦浓, 等. 高分子材料在控释制剂中的应用[J]. 广东化工, 2016, 43(19):88-89.
Guo Jian, Ru Kelin, Wang Qinong, et al. Application of polymer materials in controlled release preparation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(19):88-89.
- [5] Connelly R K, Kokini J L. Examination of the mixing ability of single and twin screw mixers using 2D finite element method simulation with particle tracking[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79(3):956-969.
- [6] Shon K, Bumm S H, White J L. A comparative study of dispersing a polyamide 6 into a polypropylene melt in a Buss Kneader, continuous mixer, and modular intermeshing corotating and

- counter-rotating twin screw extruders[J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(4):756-766.
- [7] 郭少龙,杨静,毕超. 转子相对旋转方向对双转子混合器混合性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2016(1):81-84.
Guo Shaolong, Yang Jing, Bi Chao. Effect of rotor rotation direction on mixing performance of internal batch mixer[J]. Engineering Plastics Application, 2016(1):81-84.
- [8] Salahudeen S A, Elleithy R H, Alothman O, et al. Comparative study of internal batch mixer such as cam, banbury and roller: Numerical simulation and experimental verification[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66: 2 502-2 511.
- [9] Chaisuriyathepkul A, Suchiva K, Sae-Oui P, et al. Mixing efficiency in co-rotating batch mixer for preparation of NR / EPDM blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(6):3 688-3 695.
- [10] Avalosse T, Alsteens B, Legat V. Rotor shape design by numerical simulation: a new way to improve dispersive and distributive mixing in batch mixers[J]. Elastomery, 2005, 9(special): 16-24.
- [11] Salahudeen S A, Alothman O, Elleithy R H, et al. Optimization of rotor speed based on stretching, efficiency, and viscous heating in nonintermeshing internal batch mixer: Simulation and experimental verification[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4):2 739-2 748.
- [12] 郭少龙. 周期性变化速比双转子混合器混合性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
Guo Shaolong. Study on the mixing performance of twin-rotor mixer with periodic ratio[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [13] Wong T H, Manas-Zloczower I. Two-dimensional dynamic study of the distributive mixing in an internal mixer[J]. International Polymer Processing, 1994, 9:3-10.
- [14] 彭芝萍. 三七总皂苷缓释片制备工艺及体内外释药研究[D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2012.
Peng Zhiping. PNS sustained-release tablets preparation and in vivo and vitro release study[D]. Wuhan: Hubei University of Chinese Medicine, 2012.
- =====
- (上接第 55 页)
- Beijing: Qinghua University Press, 1999.
- [10] Carreau P J. Rheology of polymeric systems: Principles and applications[J]. Hanser Publishers, 1997.
- [11] Kwag C, Manke C W, Gulari E. Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases[J]. Journal of Polymer Science (Part B): Polymer Physics, 1999, 37(19):1 911-1 918.
- [12] Elkovitch M D, Tomasko D L, Lee L J. Supercritical carbon dioxide assisted blending of polystyrene and poly (methyl methacrylate)[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(10):2 075-2 084.
- [13] 吴其晔,巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
Wu Qiye, Wu Jingan. Rheology of polymer materials[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [14] Chrastil J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(15):3 016-3 021.
- [15] Han Chang Dae. Rheology in polymer processing[M]. New York: Academic Press, 1976: 89-109.
- [16] 陈稀,黄海波,倪宜平,等. 由聚丙烯熔体的流变行为测定其分子量分布[J]. 合成纤维工业, 1994(4):10-15.
Chen Xi, Huang Haibo, Ni Yiping, et al. Determining molecular weight distribution of PP from its melt rheological behavior[J]. China Synthetic Fiber Industry, 1994(4):10-15.
- [17] 周彦豪. 聚合物加工流变学基础[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988.
Zhou Yanhao. Rheological fundamentals of polymer processing[M]. Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press, 1988.
- [18] 北京大学化学系高分子教研室. 高分子实验与专论[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991.
Department of Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Peking University. The experiments and monographs[M]. Beijing: Beijing University Press, 1991.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)