

水射流用塑料磨料的表面亲水性研究及应用

崔黎 李志涛 魏无际 黄健

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要 以不饱和聚酯树脂(UPR)通过悬浮聚合法制备水射流用塑料磨料,考察了 Al_2O_3 用量、不同亲水性共聚单体及用量对磨料表面亲水性的影响。结果表明,随着 Al_2O_3 用量的增加,磨料的水接触角增大;加入亲水性共聚单体后,磨料的表面亲水性增强,其中加入甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)时效果最显著;以 100 份 UPR、6 份 HPMA 与 30 份 Al_2O_3 悬浮聚合制备的塑料磨料,其表面水接触角为 24.2° ,可以满足水射流工艺的要求,已获得实际应用。

关键词 水射流 塑料磨料 不饱和聚酯树脂 表面亲水性

进入 21 世纪以来,随着各种用软金属及其合金材料、高分子及其复合材料(统称软材料)所制得的机器、设备及其零部件、电子元器件及生活用品的不断涌现,人们对这些软材料制品的表面质量要求越来越高。水射流是一种表面加工(如修饰、涂装、消除表面应力、去污、除去飞边和毛刺等)的重要工艺手段。在水射流工艺中添加喷射磨料,既能够降低喷射压力,又能够提高喷射能力和效率。喷射磨料一般占水射流工艺成本的 75%^[1],但是传统的喷射磨料,如 SiC 、 Al_2O_3 、石英、铁丸等硬磨料仅适用于黑色金属,很容易伤害软材料基体表面,所以许多场合需要使用软磨料来处理软材料制品的表面^[2-3]。高分子磨料是一种适合水射流处理软材料表面的磨料。目前国外对于高分子水射流磨料的研发已经成为技术热点,并形成系列产品^[4]。而国内的高分子磨料主要作为空气射流磨料,一般用于飞机和汽车工业的除漆,这是因为高分子磨料的表面亲水性问题还没有得到很好解决。疏水性的高分子磨料容易在水中和空气中形成三相泡沫^[5],既会影响磨削效果^[6],又会漂浮于水面溢出而损耗,导致回收率低、不利于循环利用、使用成本高。

笔者以 Al_2O_3 填充不饱和聚酯树脂(UPR)为原料,采用悬浮法制备了水射流用磨料,并用亲水性共聚单体与 UPR 共聚来改性磨料的表面亲水性,探讨了 Al_2O_3 用量、亲水性共聚单体种类及用量对水射流用磨料表面亲水性的影响,并介绍了该磨料的应用效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UPR: 工业级,常州天马集团;

超细 Al_2O_3 : 工业级,经硅烷偶联剂表面疏水改性,南京海泰纳米有限公司;

塑料颗粒参比物: B23, 粒径 $97 \sim 105 \mu\text{m}$, 工业级,日本 Fujiseiki Machine 公司;

丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA): 化学纯,市售。

1.2 主要仪器

水接触角测试装置: 自制,结构见图 1。

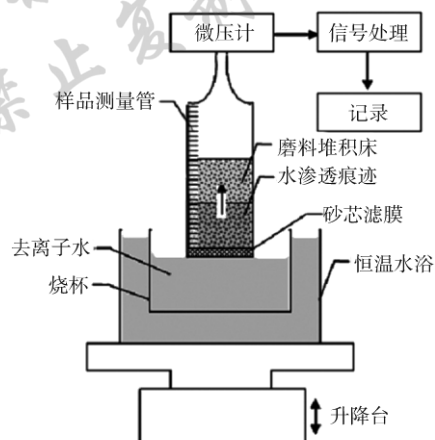


图 1 磨料水接触角测试装置示意图

1.3 水射流用磨料的制备

在装有冷凝器和月牙形搅拌桨的 500 mL 圆底四口烧瓶中加入定量的悬浮剂聚乙烯醇(0.1 g)、表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(0.15 g)和水(150 g),调节搅拌转速至 500 r/min, 60°C 下搅拌 30 min。然后缓慢地把充分溶解有引发剂过氧化苯甲酰(0.5 g)、一定量亲水性共聚单体和 Al_2O_3 及 UPR(50 g)的混合物料加入烧瓶里,预分散 15 min。再将烧瓶置入已预先升温的油浴中,在 15 min 内将物料升温至 85°C ,恒温共聚反应 90 min,然后经过滤、洗涤、烘干、筛分和再烘干后得到圆整光滑的水射流用塑料磨料。

1.4 磨料表面亲水性的测定

选取粒径 97 ~105 μm 的磨料, 以统一的堆积密度(高度 60 mm)装入样品测量管(高度 90 mm)中, 形成磨料堆积床。待放置于恒温水浴中的烧杯里的去离子水温度(25℃)稳定后将测量管垂直悬挂, 使样品测量管底部砂芯滤膜的下表面与去离子水的水平面平行, 并刚好与之接触。去离子水会通过砂芯滤膜渗入磨料堆积床, 在渗透压的作用下沿着磨料堆积床的空隙(毛细管)向上渗透, 形成水渗透痕迹。根据 Washburn 方程^[7], 渗入半径为 R 的毛细管(这里 R 为磨料堆积床空隙所形成毛细管的当量半径)时, 会产生渗透压 ΔP , 而 ΔP^2 是时间 t 的函数, 即:

$$\Delta P^2 = \frac{\beta \gamma \cos \theta}{\eta} t \tag{1}$$

式中: β ——与磨料堆积床性质有关的参数;
 γ ——液体表面张力;
 θ ——水接触角;
 η ——液体粘度。

根据 $\Delta P^2 - t$ 的线性关系可求出斜率 K :

$$K = \frac{\beta \gamma \cos \theta}{\eta} \tag{2}$$

将亲水性很好但力学性能较差的塑料颗粒参比物 B23 的水接触角设为零, 即 $\theta=0$, 则 $K_0 = \beta \gamma / \eta$ 而实测 $K_0=18.7$ 。由于堆积密度相同, 并均以去离子水为测试介质, 所以各测试样品的 β 、 η 、 γ 值近似相同, 不同磨料的表面水接触角 θ 可用式(3)计算:

$$\theta = \arccos\left(\frac{K \eta}{\beta \gamma}\right) = \arccos\left(\frac{K}{K_0}\right) \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 Al₂O₃用量对磨料表面亲水性的影响

在 UPR 中添加 Al₂O₃ 的目的是调节磨料的硬度、密度及力学性能, 但 Al₂O₃ 会对磨料表面的水接触角有较大的影响。图 2 为不同 Al₂O₃ 用量时磨料的 $\Delta P^2 - t$ 关系曲线。

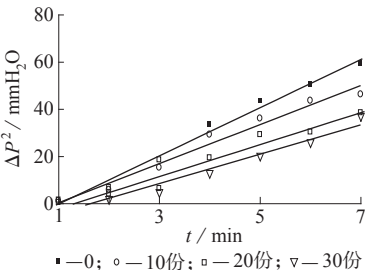


图2 不同 Al₂O₃ 用量时磨料的 $\Delta P^2 - t$ 关系曲线

用图 2 的数据拟合得到的斜率 K 和通过式(3)计算出的磨料表面水接触角 θ 值见表 1。

表 1 不同 Al₂O₃ 用量时磨料的 K 值及水接触角 θ 值

项目	Al ₂ O ₃ 用量 / 份			
	0	10	20	30
K	10.2	8.3	6.8	6.2
$\theta / (^\circ)$	56.9	63.7	68.8	70.6

由表 1 可以看出, 随着 Al₂O₃ 用量的增加, 磨料的 $\Delta P^2 - t$ 关系曲线的斜率变小, 磨料表面水接触角 θ 值增大, 即疏水性增强。加入的 Al₂O₃ 表面包裹着硅烷偶联剂, 其目的是增加 Al₂O₃ 在 UPR 中的相容性和分散性。但硅烷偶联剂表面能较低, 亲油疏水。另外, 在悬浮聚合反应过程中, 胶粒高速旋转, 被硅烷偶联剂包裹的 Al₂O₃ 在离心力作用下有向磨料表面迁移富集的趋势, 使得磨料表面的亲水性下降。添加了 10 份 Al₂O₃ 的磨料的表面水接触角就达到了 63.7°, 随着 Al₂O₃ 用量的增加, 水接触角增大。因此, 在 UPR 中添加疏水型 Al₂O₃ 虽然可以提高磨料的硬度、密度及力学性能, 但却使得磨料表面的亲水性变差。若是在悬浮聚合时添加的不是包裹硅烷偶联剂的 Al₂O₃, Al₂O₃ 却又很难进入 UPR 内部起到调节硬度、密度及力学性能作用^[8]。所以, 需要考虑添加亲水性共聚单体对含有疏水 Al₂O₃ 的磨料表面进行改性, 降低磨料表面的水接触角。

2.2 不同亲水性共聚单体对纯 UPR 磨料表面亲水性的影响

选择 AA、AM、HPMA 作共聚单体, 用量均固定为 6 份, 考察其对纯 UPR 磨料表面亲水性的影响, 结果见图 3。

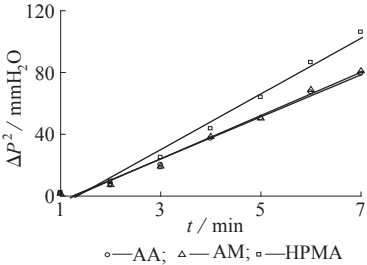


图 3 不同共聚单体改性 UPR 磨料的 $\Delta P^2 - t$ 关系曲线

用图 3 的数据拟合得到的斜率 K 和通过式(3)计算出的磨料表面水接触角 θ 值见表 2。

表 2 不同共聚单体改性 UPR 磨料的 K 值及水接触角 θ 值

项目	共聚单体		
	AA	AM	HPMA
K	13.6	14.0	18.0
$\theta / (^\circ)$	43.3	41.6	15.8

从表 2 可知,3 种亲水性单体与 UPR 共聚后,所得磨料与纯 UPR 磨料相比, $\Delta P^2 - t$ 关系曲线的斜率均变大,磨料的表面水接触角 θ 值均显著变小,改善了亲水性,其中以 HPMA 的改性效果最为明显。这是由于在悬浮聚合法制备磨料的过程中物料分为油相(UPR 悬浮)和水相,HPMA 比 AA、AM 在水中的溶解度要小^[9],即 HPMA 比 AA、AM 的亲油疏水性强,分配于 UPR 油相中的量较多,而留在水中的量较少,参与反应并共聚到 UPR 上的单体量较多。所以,添加量相同时,经 HPMA 改性的磨料的亲水性要好于另外两种。这也为以后寻找更好的亲水性共聚单体提供了方向,即亲水性共聚单体最好是结构类似于 HPMA 的既带有亲油基团又带有亲水基团的化合物,这样才会有更多的单体参与反应,并最终使磨料表面有足够的亲水基团存在。添加了 6 份 HPMA 后,磨料的表面水接触角由 56.9° 降到了 15.8°。因此,笔者选择 HPMA 为亲水性共聚单体。

2.3 HPMA 用量对 UPR/Al₂O₃ 磨料表面亲水性的影响

当 Al₂O₃ 用量为 30 份时,磨料的硬度和密度虽已达到工业应用的要求^[10],但其表面亲水性却变差,表面水接触角为 70.6°,需要添加 HPMA 来改善磨料表面的亲水性。HPMA 用量对 UPR/Al₂O₃ 磨料表面亲水性的影响见图 4。用图 4 的数据拟合得到的斜率 K 和通过式(3)计算出的磨料表面水接触角 θ 值见表 3。

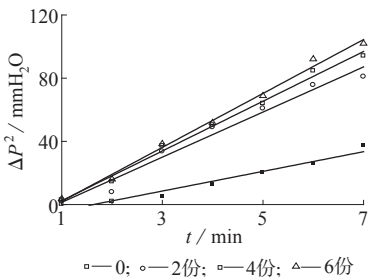


图 4 不同 HPMA 用量时 UPR/Al₂O₃ 磨料的 $\Delta P^2 - t$ 关系曲线

表 3 不同 HPMA 用量时 UPR/Al₂O₃ 磨料的 K 值及水接触角 θ 值

项目	HPMA 用量/份			
	0	2	4	6
K	6.2	14.3	15.7	17.1
θ	70.6	40.3	32.8	24.2

由表 3 可知,加入 2 份 HPMA 时,磨料表面的亲水性就得到了很大改善,水接触角下降了 42.9%。当加入 6 份 HPMA 时,磨料的表面水接触角减小到了 24.2°,可满足水射流工艺的要求。

2.4 磨料的应用情况

以 100 份 UPR、6 份 HPMA 与 30 份 Al₂O₃ 通过悬浮聚合制得水射流用磨料,如图 5 所示。该磨料表面亲水性好,密度较大,硬度较高,破碎率低,研磨能力强,在使用过程中不易起泡。实际使用证明,本磨料对贵阳 W 八三厂的片式钽电容器模压面毛刺清除效果好,当磨料在水中质量分数达到 10% 时就已经能把毛刺去除干净,相对于进口料 15% 的添加量节约了生产成本。同时,利用该磨料打磨毛刺后未对毛刺以外的模压部分造成损伤,也没有产生外观不良和引线框架伸长等现象,因此不会降低片式钽电容器的可靠性。循环使用 24 h 后磨料的回收率由未添加 HPMA 时的 68% 提高到了 86%,利于循环使用,降低了生产成本。而在相同的使用情况下,进口磨料的回收率仅为 28%。本磨料能够很有效地去除树脂封装半导体表面的毛边或毛刺,同时也不会损伤封装树脂表面,替代了人工清除的工序,提高了生产效率。

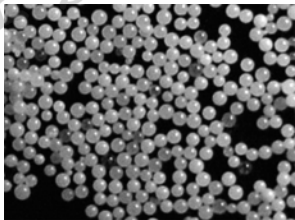


图 5 水射流用塑料磨料形貌(粒径 97~105 μm)

3 结论

- (1) 随着 Al₂O₃ 用量的增加,磨料的表面亲水性下降。
- (2) 3 种亲水性单体都能改善磨料的表面亲水性,其中以 HPMA 的效果最为显著。
- (3) 以 100 份 UPR、6 份 HPMA 与 30 份 Al₂O₃ 通过悬浮聚合制备的磨料表面亲水性好,研磨能力强,利用率高,已获得实际应用。

参考文献

[1] Kantha B M, Chetty O V K. A study on recycling of abrasives in abrasive water jet machining[J]. Wear, 2003, 254(7-8): 763-773.

[2] 鲁钢,魏无际. 树脂封装半导体元件去毛刺喷射磨塑料研究[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(8): 39-41.

[3] 童文,魏无际,鲁钢,等. 悬浮法成型 UP 微粒粒径及其分布的控制[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 26-28.

[4] Huffman L. It's a niche, natch: A review of specialty abrasives for cleaning and surface preparation[J]. Journal of Protective Coatings and Linings, 2005, 22(8): 21-29.

- [5] 穆泉,冯其明,陈建华,等.铝土矿浮选三相泡沫稳定性研究[J].中国矿业,2008,17(1):81-83.
- [6] 史亮,王强,赵辉.水射流切割设备中磨料混合方式的比较[J].机械研究与应用,2007(5):88-89.
- [7] 黄小凤,龚福忠.Washburn 动态渗透压力法测量粉体接触角[J].实验室研究与探索,2003,22(5):48-50.
- [8] 陆荣. Al_2O_3 的表面改性及UPR/ Al_2O_3 复合微粒的性能[D].南京:南京工业大学,2005:40-41.
- [9] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册——有机卷[M].北京:化学工业出版社,2002:15,347,440.
- [10] 王百军,刘龙飞.UP/ Al_2O_3 复合微粒磨料的制备和性能研究[J].工程塑料应用,2006,34(4):44-47.

STUDY ON SURFACE HYDROPHILICITY AND APPLICATION OF PLASTICS ABRASIVES IN WATER JET TECHNIQUE

Cui Li, Li Zhitao, Wei Wuji, Huang Jian

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT The unsaturated polyester resin(UPR) particles used as abrasives in water jet medium were prepared by suspension polymerization. The factors such as content of Al_2O_3 , different types of hydrophilic monomers and content of hydrophilic monomers that influenced the surface hydrophilicity of the abrasives were investigated. The results showed that the water contact angle of the abrasives surface decreased with increasing content of Al_2O_3 ; the surface hydrophilicity of abrasives with hydrophilic monomers was improved. Among the hydrophilic monomers, 2-hydroxypropyl methacrylate(HPMA) had the best effect. When 6 phr HPMA, 30 phr Al_2O_3 were added into 100 phr UPR, the water contact angle of the abrasives surface decreased to 24.2° . The abrasives could meet the requirement of water jet technique and they were practically applied in factories.

KEYWORDS water jet, plastic abrasive, unsaturated polyester resin, surface hydrophilicity

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社(250031) 电话:0531-85878057 传真:0531-85947355 E-mail:epa@epa1973.com

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过ISO9001:2000国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC等系列改性塑料。
- 适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编:114225

电话:0412-8935903 传真:0412-8935803