

UP/ Al_2O_3 复合微粒磨料的制备和性能研究

王百军 刘龙飞

(常熟理工学院化学与材料工程系,常熟 215500)

摘要 采用悬浮聚合的方法,以过氧化苯甲酰为引发剂,制备了不饱和聚酯(UP)/ Al_2O_3 复合微粒,考察了分散剂用量、分散助剂、油水比、搅拌速度等工艺条件对复合微粒平均粒径、粒径分布、均方偏差及其目标粒径质量分率的影响,测定了复合微粒的硬度。得到UP/ Al_2O_3 复合微粒悬浮聚合的最佳配方及工艺为UP 100份、 Al_2O_3 55份、羟基磷酸钙0.5份、聚乙烯醇8份、NaCl 1.6份、过氧化苯甲酰1.0份、十二烷基苯磺酸钠0.3份、油水比14、反应温度85℃和搅拌速度600 r/min。制备出圆整光滑的复合微粒磨料,目标微粒的质量分率达到59.14%。

关键词 悬浮聚合 不饱和聚酯树脂 三氧化二铝 复合微粒 磨料

不饱和聚酯(UP)树脂是热固性树脂的主要品种之一,是一类应用广泛的高分子材料^[1]。但是UP悬浮聚合的微粒存在密度和硬度两个方面的不足^[2],因此对UP进行增强增韧,一直是国内外研究的热点^[3~5]。聚合物/无机粉末复合材料集无机、有机、纳米粉末的诸多优点于一身,具有很好的发展前景。常用于热固性树脂改性的无机粉末主要有 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及无机硅酸盐等^[6]。笔者用 Al_2O_3 粉末填充UP,以悬浮聚合的方法获得一种用于精细微加工中水“砂”混合喷射用的聚合物/无机粉末复合微粒磨料,这种喷射磨料可用于有色金属材料、不锈钢、高分子及其复合材料制品的表面抛光处理。微粒的目标粒径范围在140~250 μm 之间,同时粒径分布窄、硬度大、强度高。

1 实验部分

1.1 主要材料

UP:720,工业品,常州天马集团;

聚乙烯醇(PVAL,1788)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、NaCl:均为化学纯,上海化学试剂有限公司;

过氧化甲乙酮、异辛酸钴:均为化学纯,浙江黄岩焦坑化工厂;

过氧化苯甲酰(BPO)、羟基磷酸钙(HAP):均为化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

Al_2O_3 :南京海泰纳米材料有限公司。

1.2 仪器及设备

循环水多用真空泵:SHZ-C型,巩义市英峪仪器厂;

真空干燥箱:ZK-82B型,上海仪器总厂;

温度指示控制仪:WMZK-0型,上海医用仪表厂;

显微硬度计:XJZ-1A型,重庆光学仪器厂;

金相试样预磨机:M-2型,上海日用电机厂。

1.3 实验步骤

(1) UP/ Al_2O_3 复合微粒的制备

将一定量的PVAL分散剂及SDBS、NaCl、HAP等分散助剂加入装有适量水的四口烧瓶中,四口烧瓶装有冷凝器和搅拌装置,调节搅拌速度至一定值,在搅拌速度恒定的情况下,缓缓加入已充分溶解有一定量BPO引发剂和 Al_2O_3 的UP树脂中,加完物料后,先在常温下预分散一定时间(15 min),然后将四口烧瓶置入已预先升温的油浴中,在15 min内将瓶内温度升至85℃,恒温反应90 min。待反应完成后将复合微粒进行洗涤过滤,除去粘附于其上的分散剂及其助剂,最后将复合微粒放入真空干燥箱中,在40℃干燥8 h,备用。

(2) UP/ Al_2O_3 复合微粒的筛分

分别用孔径为50、79、90、104、124、137、150、164、171、178、199、225、250、274、297、350、420、500 μm 的标准筛将得到的复合微粒进行筛分,并逐一称重。

(3) 显微硬度试验

在UP/ Al_2O_3 复合微粒中加入常温固化剂过氧化甲乙酮和促进剂异辛酸钴,用玻璃棒搅拌均匀后,将少许微粒均匀涂布在预先打磨好的金属底座上,涂布厚度为0.5~1 mm。常温静置固化24 h,然后依次用25 μm 和15 μm 的金相砂纸打磨,再在抛光机上进行抛光处理,在显微镜下能够清晰地观察到镶嵌于透明粘合剂中的复合微粒球冠切面,显微硬度计的维氏压头中心对准微粒球冠的切面压痕,测

量压痕对角线长度。

维氏硬度计算公式为^[7]:

$$HV = 1.8544P/d^2 \tag{1}$$

式中: V——维氏硬度,kg/mm²;

P——负荷,kg;

d—压痕对角线长度,mm。

1.4 UP/Al₂O₃ 复合微粒粒径分布的计算

UP/Al₂O₃ 复合微粒平均粒径和均方偏差的计算公式为^[8]:

$$\bar{d}_{32} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i/d_i)} = \frac{1}{\sum (x_i/d_i)} \tag{2}$$

$$\delta = [\sum (d_i - \bar{d}_{32})^2 x_i]^{1/2} \tag{3}$$

式中: $\bar{d}_{32}$ ——复合微粒平均粒径;

w_i ——粒径为 d_i 的级分质量;

x_i ——粒径为 d_i 的质量分率;

δ ——均方偏差。

以 χ 表示目标微粒(粒径 140 ~250 μm) 占总产物的质量分率。

2 结果与讨论

2.1 PVAL 用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响

在 UP 100 份、BPO 1.0 份、SDBS 0.3 份、油水比 1 3、Al₂O₃ 55 份、NaCl 1.6 份、反应温度 85℃、搅拌速度 500 r/min 的条件下,考察分散剂 PVAL 用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响,结果见表 1。

表 1 PVAL 用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响

PVAL/份	平均粒径 / μm	均方偏差 / μm	χ /%	HV/kg $\cdot\text{mm}^{-2}$
5	285.69	127.57	32.68	19.87
6	279.53	125.8	33.93	20.20
7	272.52	123.46	36.36	20.32
8	247.06	95.21	39.69	20.54
9	259.666	141.29	24.38	19.58
10	263.681	143.8	23.16	18.69

从表 1 可以看出,随 PVAL 用量的增加,复合微粒的平均粒径和均方偏差先变小后变大。这是因为当分散剂 PVAL 达到一定浓度之前,随着分散剂用量的增加,分散剂的分散能力和对悬浮胶粒膜的保护强度增强,使 UP/Al₂O₃ 颗粒保持比较稳定的粒径和粒径分布。但当分散剂大于一定浓度后,连续相的粘度增大,有利于悬浮胶粒的聚集。当 PVAL 用量达到 8 份时,所期望的目标微粒粒径组分的质量分率 χ 最大。PVAL 用量对微粒硬度的影响不明显。

2.2 NaCl 用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响

固定 PVAL 用量为 8 份,其它反应条件同 2.1 时,NaCl 用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响见表 2。

表 2 NaCl 用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响

NaCl/份	平均粒径 / μm	均方偏差 / μm	χ /%	HV/kg $\cdot\text{mm}^{-2}$
1.2	282.56	124.98	22.51	19.94
1.4	249.37	96.57	26.82	20.02
1.6	244.65	96.21	40.06	20.26
1.8	238.10	82.86	37.67	19.97
2.0	265.12	98.87	30.78	19.36
2.2	285.42	105.43	28.16	18.89

由表 2 可以看出,随着 NaCl 用量的增大,复合微粒的平均粒径和均方偏差先变小后变大,当 NaCl 用量为 1.8 份时,复合微粒的平均粒径和均方偏差都相对较小。这是因为电解质的加入,改善了颗粒的分散能力,增强了对 SDBS 形成的液滴的双电层保护效应,但由于 PVAL 对 Na⁺ 有一定的容忍度,随 NaCl 用量的进一步增大,分散剂 PVAL 开始凝析,使分散体系失稳。在 300 mL 水中添加 1.6 份 NaCl 时复合微粒的 χ 值最高,同时微粒的硬度也最大。

2.3 HAP 用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响

固定 PVAL 用量为 8 份,其它反应条件同 2.1 时,分散助剂 HAP 的用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响见表 3。

表 3 HAP 用量对复合微粒粒径分布及硬度的影响

HAP/份	平均粒径 / μm	均方偏差 / μm	χ /%	HV/kg $\cdot\text{mm}^{-2}$
0.3	344.846	114.584	10.99	18.84
0.4	239.892	92.279	39.41	19.31
0.5	226.165	77.975	43.47	21.14
0.6	221.324	88.353	42.17	20.6
0.7	223.623	94.985	41.14	19.85

从表 3 可以看出,随着 HAP 用量的增大,复合微粒的平均粒径先减小,在 HAP 用量大于 0.5 份后基本保持不变。这是因为液滴表面不溶性的 HAP 粉末的存在,使悬浮胶粒之间有了机械隔离作用,使悬浮胶粒短时间的扰动具有弹性,从而抑制了聚集。复合微粒的均方偏差先减小后增大,主要是因为 HAP 粉末在 0.5 份时对悬浮胶粒膜的保护强度高。当 HAP 用量大于 0.5 份时, χ 值降低不明显。HAP 用量对微粒硬度的影响不明显。

2.4 油水比对复合微粒粒径分布的影响

固定 PVAL 用量为 8 份,其它反应条件同 2.1 时,油水比对复合微粒粒径分布的影响见表 4。

从表 4 可看出,随着油水比的减小,复合微粒的

表 4 油水比对复合微粒粒径分布的影响

油水比	平均粒径 / μm	均方偏差 / μm	χ / %
1 2	258.311	127.368	25.23
1 3	226.165	87.975	43.47
1 4	219.892	82.794	48.67
1 5	230.828	88.128	43.45
1 6	234.334	93.336	42.02

平均粒径和均方偏差均先减小后增大。这是因为当油水比小于 1 4 时,随着所用水比例的增加,利于复合微粒分散,粒子增长减缓;另外,由于搅拌的局限,四口烧瓶内各处的能量分布极不均匀,搅拌浆桨叶附近悬浮液滴容易分散,而在远离浆叶处悬浮液滴容易聚集。当油水比为 1 4 时, χ 为 48.67%, 接近复合微粒总质量的 1/2。

2.5 搅拌速度对复合微粒粒径分布及硬度的影响

固定 PVAL 用量为 8 份,其它反应条件同 2.1 时,搅拌速度对复合微粒粒径分布及硬度的影响见表 5。

表 5 搅拌速度对复合微粒粒径分布及硬度的影响

搅拌速度 / $\text{r} \cdot (\text{min})^{-1}$	平均粒径 / μm	均方偏差 / μm	χ / %	HV / $\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$
400	251.962	124.926	30.42	18.15
500	219.892	82.749	45.51	20.93
600	194.532	73.233	59.14	21.96
700	186.142	80.447	65.49	20.66
800	198.44	83.438	62.61	19.71

从表 5 可以看出,随搅拌速度的增大,悬浮颗粒变细,而搅拌速度过大时,促使悬浮液滴碰撞频率增大而发生聚集,又使颗粒变粗。平均粒径先减小后增大,当搅拌速度为 700 r/min 时,平均粒径最小。当搅拌速度为 600 r/min 时,微粒硬度最大。

2.6 复合微粒悬浮制备最佳配方及工艺下的粒径分布

由上述实验得到复合微粒的最佳配方及制备工艺为 UP 100 份、 Al_2O_3 55 份、HAP 0.5 份、PVAL 8 份、NaCl 1.6 份、BPO 1.0 份、SDBS 0.3 份、油水比 1 4、反应温度 85℃和搅拌速度 600 r/min。在此条件下制备的复合微粒的粒径分布如图 1 所示。由图 1

可以看出,大部分复合微粒的粒径范围在 140 ~250 μm 之间,经计算 $\chi = 59.14\%$, 目标微粒的质量分率较理想。

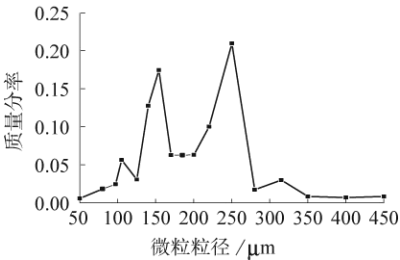


图 1 复合微粒粒径分布图

3 结论

(1) 悬浮聚合法能制备出圆整光滑的 UP/ Al_2O_3 复合微粒,粒径范围在 140 ~250 μm 的复合微粒的质量分率达到了 59.14%。

(2) UP/ Al_2O_3 复合微粒悬浮聚合制备的最佳配方及工艺为 UP 100 份、 Al_2O_3 55 份、HAP 0.5 份、PVAL 8 份、NaCl 1.6 份、BPO 1.0 份、SDBS 0.3 份、油水比 1 4、反应温度 85℃和搅拌转速 600 r/min。

参 考 文 献

1 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1988.

2 吴良义, 田呈祥. 1996 ~1998 年国外不饱和聚酯树脂技术进展. 热固性树脂, 1999(1) : 47

3 游长江, 刘迪达, 罗文静, 等. 不饱和聚酯的改性. 广州化学, 2001, 26(2) : 42

4 Zhang L D, Xie C Y, Zhu X F. A study of the internal friction and modulus of epoxy-resindispersed nanometer-sized alumina particles. J Alloys and Compounds, 1994, 211 /212: 390

5 Kim J W, Shim J W, Bae J H, et al. Titanium dioxide/poly(methl methacrylate) composite microspheres prepared by in situ suspension polymerization and their ability to protect against UV rays. Colloid Polym Sci, 2002, 280(6) : 584

6 郭卫红, 李盾, 唐颂超, 等. 纳米材料及其在聚合物改性中的应用. 工程塑料应用, 1998, 26(4) : 11

7 Arshady R. Microspheres and microcapsules: A survey of manufacturing techniques. Part III: Solvent evaporation. Polymer Engineering and Science, 1989, 30(15) : 915

8 施惠群, 邹胜祥, 许文苒. 水产动物明胶. 北京: 农业出版社, 1982.

PREPARATION AND PROPERTIES OF UP/ Al_2O_3 COMPOSITE FOR PARTICULATE ABRASIVE MATERIAL

Wang Baijun, Liu Longfei

(Departement of Chemistry and Material Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

ABSTRACT By using suspension polymerization, unsaturated polyester (UP) / Al_2O_3 multiple particles was prepared with peroxide benzoyl as initiator. The effects of factors, such as the amount of dispersant, the assistant dispersant, the ratio of oil and water, and the agitation speed on particle diameter, particle distribution, mean square deviation were studied. The hardness of the composite

particle was tested. The experimental results showed that the best processing parameter of UP/Al₂O₃ composite particle was UP 100 phr, Al₂O₃ 55 phr, HAP 0.5 phr, PVA 8 phr, NaCl 1.6 phr, BPO 1.0 phr, SDBS 0.3 phr, the ratio of oil and water 1 4, reaction temperature 85 °C and the agitation speed 600 r/min. The composite particles used as particulate abrasive material were spherical and smooth. The best mass ratio (particles size 140 ~250 μm) of UP/Al₂O₃ composite particle was 59.14% .

KEYWORDS suspension polymerization, unsaturated polyester resin, Al₂O₃, composite particle, abrasive material

高新技术造就环保环氧树脂

随着新世纪全球制造业转移和绿色革命浪潮的兴起,环保、节能、高品质已成为环氧树脂发展的趋势。

中国环氧树脂行业协会专家认为,中国作为全球环氧树脂重要生产国和第一消费国,如何跟上潮流,占领环保、节能、高品质的技术高地,将是中国向环氧树脂强国进军面临的重要课题。

环保、节能、高品质,应该说是欧美国家起了个好头。欧盟 RoHS《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》和 WEEE(《报废电子电气设备指令》)两个指令的核心就是环保、节能,并由此要求电子产品高功能化和高品质化。这两个指令对环氧树脂系产品的要求是:环保型环氧树脂(2004年8月13日欧盟完成立法)实现无重金属、无卤阻燃化、无溶剂化。

中国环氧树脂行业协会专家介绍说,要实现环氧树脂的环保化,就要应用新技术。

目前环氧树脂的最新应用与技术主要包括:水性环氧,要求降低小分子挥发物;液态环氧,要求高纯度、低粘度、无溶剂化;重防腐涂料,要求弱溶剂化。国内水性环氧树脂已有很大发展,苏州圣杰公司不少品种现已达到国际水平,蓝星新材料无锡树脂厂不断有新产品推出,上海绿嘉等公司也在努力探索。而液态环氧树脂高纯度产品的研发,蓝星新材料无锡树脂厂依托自主知识产权达到了国际水平,特别是其环氧氯丙烷回收技术独树一帜,不仅使含氯量达到最低水平,而且还实现了低成本化。

印刷电路板是环氧树脂电子应用的重要领域,它的单双面板广泛用于电视机,四层板广泛用于光碟机、游戏机,更主要的是计算机的各类部件全部要用到它,索尼公司2004年已全面使用无卤产品。

蓝星新材料无锡树脂厂针对欧盟特定溴化阻燃剂禁令,也开发出了无卤磷阻燃产品,其化合物虽然不含多溴联苯、五溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯醚、四溴双酚A等材料,但可达到同样的阻燃性能。

作为环氧树脂最重要的应用领域之一,目前电子材料对环氧树脂的要求趋势是:印刷电路板要求高耐热性、低吸水率、无卤、低介电常数,半导体封装材料要求采用表面封装技术(SMT),低溶解粘度,无卤、无磷,阻燃。

国内业界已充分认识到,为提高人类生活品质和保护地球环境,配合 RoHS 和 WEEE 的实施,以及欧盟 REACH 法则的制定,必须开发环保型环氧树脂及其应用技术。国内许多企业已大力推进了体系建设,如蓝星新材料无锡树脂厂已实

现 ISO9001:2000、ISO14000:2004、OHSAS18000:2001“三标一体”运行。(王雄伟)

出光兴产间规聚苯乙烯进军欧美

日本出光兴产公司从今年开始在美国和欧洲销售其 Xarec 品牌的间规聚苯乙烯工程聚合物。

出光兴产于1985年合成耐高温聚合物间规聚苯乙烯,随后将该技术转让给陶氏化学。陶氏化学于2004年12月在北美和欧洲以其 Questa 品牌出售用该技术生产的类似产品,在德国建有世界级规模装置生产该材料,但陶氏化学已于去年撤出欧美间规聚苯乙烯市场。

现在,出光兴产已开始在美国田纳西州混配物生产地制造 Xarec 混配物,并计划与新客户如汽车和电子组件制造商一起开发北美和欧洲市场。该公司称,要把其间规聚苯乙烯产品推向全球市场。(童全生)

奥地利发明多层塑管一步法工艺

三家奥地利公司——Agru 公司,GS-Tech 公司及 Puhl 公司目前已发明一步法生产多层塑管的专利工艺,大大简化了多层塑管的制作过程。

按传统生产方法,多层聚丙烯(PP)和高密度聚乙烯(HDPE)管先通过挤压成型分别生产出内层和外层,然后再通过手工焊接工艺将内层和外层焊接在一起,这种生产工艺效率低,而且人工成本高。而采用新技术,则可将生产步骤简化为一步完成。

奥地利管材生产商 Agru 称,这种新工艺的发明成功,使公司可以与那些低劳动力成本国家的多层塑管生产商进行竞争。这三家奥地利公司在该项目上花费了10个月的时间。(鹿晓华)

华丽生物塑料通过专家评审

我国自主研发成功并形成规模生产的生物塑料——武汉华丽可塑淀粉生物降解材料及其制品,不久前通过由我国环保产业协会组织的专家评审。

专家认为,由武汉华丽环保科技有限公司研发的可塑淀粉生物降解材料,具有自主知识产权,淀粉含量大于80%,填补了我国工业化生产生物降解可塑淀粉材料的空白。其材料与制品可广泛用于工业包装、医疗用品和一次性生活用品等领域,并获得科技部、商务部、国家质检总局、国家环保总局四部委授予的“国家重点新产品”称号。

专家称,采用天然可再生农产品制作可塑淀粉生物降解材料及其制品,用生物降解塑料取代传统塑料,不仅可以节省大量的石油资源,而且可拉动“三农”产业链,社会效益巨大。(新华)