

悬浮法成型 UP 微粒粒径及其分布的控制

童 文 魏无际 鲁 钢 杨军华

(南京工业大学材料学院, 南京 210009)

摘要 以不饱和聚酯树脂(UP)为原料,采用悬浮成型方法制备了粒径为 120 ~ 250 μm 的 UP 球形微粒,从工艺控制的角度考察了搅拌速度、搅拌器形式及反应器形式对 UP 微粒平均粒径及粒径分布的影响。结果表明,将搅拌速度控制在 500 ~ 1 000 r/min,以 4 口圆柱形烧瓶为反应器,采用双层平桨、且桨叶间距为 4.5 cm 时,所制 UP 微粒的粒径最小、且粒径分布最窄。

关键词 不饱和聚酯 悬浮成型 搅拌速度 搅拌器 反应器 粒径 分布

塑料微粒或塑料基复合微粒主要可用于生物医药、化学化工和新材料领域作为药物载体、离子交换树脂^[1,2]和树脂基复合材料填料等^[3]。而近几年来以表面敏感材料(铝合金、半导体、高分子及其复合材料等)制作的贵重器件如航天器部件、集成电路、等离子显示器、光信息存储介质等越来越多,喷砂磨塑料微粒在对上述器件的表面处理方面有着非常广泛的用途^[3~8]。20 世纪 90 年代末至今,日本针对喷砂磨塑料微粒发布了一系列相关专利,然而有关喷砂磨塑料微粒制备工艺的文献报道很少。

经过交联固化后的不饱和聚酯树脂(UP)材料具有很高的弹性模量和良好的综合力学性能,是制备喷砂磨塑料微粒的理想基体材料。笔者采用悬浮成型法制备了 UP 微粒,其目标粒径控制在 120 ~ 250 μm ,着重研究了搅拌速度、搅拌器形式及反应器形式对 UP 微粒粒径及其分布的影响。结果表明,此工艺路线切实可行。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UP: 380A, 工业级, 常州天马集团;

过氧化苯甲酰(BPO): 化学纯, 湖北大学化工厂;

聚乙烯醇(PVAL): 1788, 化学纯, 上海化学试剂公司;

十二烷基苯磺酸钠(SDBS): 化学纯, 上海化学试剂公司。

1.2 设备及仪器

温度控制仪: WMZK-01 型, 上海仪表厂;

电动搅拌器: JJ-1 型, 常州国华电器有限公司;

循环水式多用真空泵: SHB-III A 型, 河南省太康科教仪器厂;

真空干燥箱: ZK-82B 型, 上海实验仪器总厂;

晶相显微镜: XJZ-1A 型, 重庆光学仪器厂;

数码相机: WV-CP410/G 型, 日本松下通讯器材有限公司。

1.3 样品制备

预先在装有冷凝器和搅拌装置的反应瓶中加入去离子水、质量分数为 0.08% 的分散剂 PVAL、0.03% 的表面活性剂 SDBS, 固定搅拌速度不变, 将 1% 的引发剂 BPO 添加于 UP 中, 混合均匀后将物料缓慢加入烧瓶中, 控制油水比为 1/3, 常温下预分散 15 min, 然后在 30 min 内升温至 85 $^{\circ}\text{C}$, 恒温反应 1.5 h 后降至室温, 取出 UP 微粒, 经多次抽滤、洗涤后在 80 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥制得样品。

1.4 粒径及其分布测定

将干燥的样品用标准筛筛分, 根据粒径进行分级, 称取各级分质量, 并根据 (1) 式计算平均粒径:

$$\bar{d}_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / d_i)} = \frac{1}{\sum (x_i / d_i)} \quad (1)$$

式中: $\bar{d}_{32}$ ——平均粒径;

d_i ——粒径;

w_i ——各级分质量;

x_i ——粒径级分的质量分数。

粒径分布用粒径均方根偏差表示, 由 (2) 式进行计算:

$$\delta = l \sum (d_i - \bar{d}_{32})^2 x_i l^{1/2} \quad (2)$$

式中: δ ——粒径均方根偏差, 即粒径相对于平均粒径的离散程度。

2 结果与讨论

2.1 搅拌速度对 UP 微粒粒径及其分布的影响

表 1 列出低转速时悬浮聚合粗大粒子的质量分

数。由表 1 可知,在低转速(小于等于 500 r/min)下,由于搅拌强度不够, $d_i > 500\text{ }\mu\text{m}$ 的粗大粒子过多,粒子聚并严重;而当转速大于 500 r/min 时, $d_i > 500\text{ }\mu\text{m}$ 的微粒质量分数几乎为零。在转速 500 ~ 1300 r/min 范围内转速与 UP 微粒平均粒径及其分布的关系如图 1 所示。

表 1 低转速时悬浮聚合粗大粒子的质量分数

转速 / $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	$d_i > 500\text{ }\mu\text{m}$ 的质量分数 / %
300	38.1
400	15.9
> 500	< 1

注:试验条件为 500 mL 圆底 4 口烧瓶为反应器,单层平桨,水相 150 g,其余同 1.3。

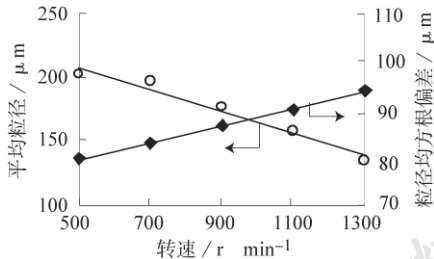
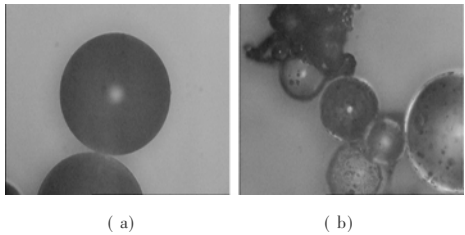


图 1 搅拌速度对平均粒径和粒径均方根偏差的影响

由图 1 可看出,随着转速的提高,UP 微粒的平均粒径不断减小,这主要是因为转速的增加增强了剪切作用,使液滴变小。而随着转速的提高,粒径均方根偏差增大。这是因为一方面转速的增加增强了体系的循环作用,使釜内各处的剪切效果差别减小,使得粒径不均匀性得到改善;而另一方面转速的增加引起搅拌器轴振动的加剧,使剪切不均匀性增大。本实验中轴振动因素占主导地位,其结果使 UP 微粒的粒径均方根偏差略有变大。

实验过程中,若搅拌速度过高、剪切力过强,容易导致悬浮微粒的形状不规则、圆整性差,甚至形成针状,不同搅拌速度下 UP 微粒的形貌照片见图 2。另外,合成中还会产生大量的泡沫。



a—转速为 550 r/min; b—转速为 1200 r/min

图 2 不同搅拌速度下 UP 微粒的形貌照片 (×100)

2.2 反应器形式对 UP 微粒粒径及其分布的影响

反应器形式对反应器内的液流形式和液流分布会产生直接的影响,从而影响到液滴的分散状态,最

终对 UP 微粒的形状产生很大的影响。实验所用的 3 种反应器为 500 mL 4 口圆烧瓶、500 mL 4 口带有挡板的圆烧瓶(其示意图见图 3),以及 500 mL 4 口圆柱形烧瓶。其中圆柱形烧瓶长 17.0 cm、直径 7.5 cm、液面高度 12.0 cm,其搅拌器为单层平桨(半径 2.5 cm,桨叶宽 1.7 cm、厚 0.3 cm),是用聚四氟乙烯板制作的,图 4 为单层平桨示意图。



图 3 4 口带有挡板的圆烧瓶示意图

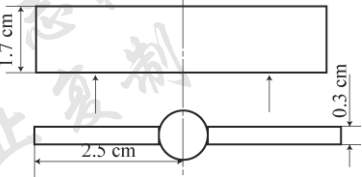


图 4 单层平桨示意图

表 2 列出反应器形式对 UP 微粒平均粒径及其分布的影响。由表 2 可知,反应器形式对 UP 微粒的尺寸特性影响显著。3 种反应器所制 UP 微粒的平均粒径由大到小的顺序是: $\bar{d}_{32\text{圆瓶}} > \bar{d}_{32\text{圆柱}} > \bar{d}_{32\text{挡板}}$ 。这是因为 4 口圆柱形烧瓶的长径比 (L/D) 大,搅拌轴与反应器壁的距离小,剪切分散作用集中,因而产物 UP 微粒的平均粒径较使用圆烧瓶所制的小、且分布窄;而带有挡板圆烧瓶中的挡板可将切向流变为轴向流和径向流,具有消除“固体回转部”区域和抑制下凹漩涡作用,使釜内的能量分布趋于均匀,促进液滴的分散,因此得到的 UP 微粒的平均粒径最小,但是该烧瓶中的挡板也使得反应器内的湍流剧烈,增加了剪切的不均匀性,导致 UP 微粒形状不规则。

表 2 反应器形式对 UP 微粒平均粒径及其分布的影响

反应器形式	平均粒径 / μm	粒径均方根偏差 / μm	微粒形态
500 mL 4 口圆烧瓶	199	82	光滑、圆整
500 mL 4 口圆柱形烧瓶	188	71	光滑、圆整
500 mL 4 口带有挡板的圆烧瓶	160	75	粗糙、不规则

2.3 搅拌器形式对 UP 微粒粒径及其分布的影响

以 500 mL 4 口圆柱形烧瓶为反应器,采用单层

平桨(平桨半径 2.5 cm、桨叶宽 1.7 cm)、单层斜桨(斜桨尺寸相同,两桨内错角为 60°,其示意图见图 5)、上斜下平双层混合桨(双层桨的下层桨叶与反应器底部的距离为 3 cm)及不同桨间距的双层平桨来比较不同桨型对 UP 微粒特性的影响。不同搅拌器形式对 UP 微粒平均粒径及粒径均方根偏差的影响见表 3。

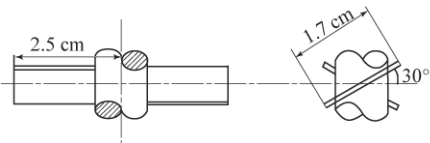


图 5 单层斜桨示意图

表 3 不同搅拌器形式对 UP 微粒平均粒径及粒径均方根偏差的影响

搅拌器形式	平均粒径 / μm	粒径均方根偏差 / μm
单层平桨	228	93
单层斜桨	207	84
上斜下平双层混合桨	197	111
双层平桨, 间距 6 cm	173	69
双层平桨, 间距 4.5 cm	153	61
双层平桨, 间距 3 cm	164	73

注:实验条件为水相 300 g、转速 550 r/min,其余同 1.3。

从表 3 可知,相对于单层平桨,单层斜桨的剪切分散效果好,使液滴的分散更加均匀,UP 微粒的平均粒径较小、且粒径分布较窄。这是因为单层斜桨除产生径向流动外,还产生附加的朝下的轴向流动。

当使用上斜下平双层混合桨搅拌时,UP 微粒的粒径变小,但是粒径分布变宽,表面状态疏松且不规则。这是由于上层斜桨产生朝下的轴向流与下层平桨产生的径向流之间发生激烈冲撞,使分散液滴易于聚并的缘故。采用双层平桨搅拌时,上下层桨叶间的距离对 UP 微粒的平均粒径及其分布有很大影响,如桨叶间距太大,在桨叶之间存在搅拌弱区,分散液滴容易合并,使粒径变粗;若相距太近,则相邻桨叶的循环物料相互干扰而激烈冲撞,分散液滴也易于合并凝聚,并对 UP 微粒的圆整性产生不良影响。表3表明,采用双层平桨、且桨叶间距为 4.5

cm 时,所制 UP 微粒的粒径最小、且粒径分布最窄。

3 结论

- (1) 随着搅拌速度的增大,UP 微粒的平均粒径减小,但粒径均方根偏差略有增大,搅拌速度过大对 UP 微粒的圆整性不利,应将搅拌速度控制在 500 ~ 1 000 r/min。
- (2) 500 mL 4 口圆烧瓶、500 mL 4 口带有挡板的圆烧瓶和 500 mL 4 口圆柱形烧瓶 3 种反应器中,以 4 口圆柱形烧瓶为反应器所得 UP 微粒的圆整性和综合尺寸特性较佳。
- (3) 采用 4 口圆柱形烧瓶为反应器时,双层平桨搅拌器比单层平桨、单层斜桨及上斜下平双层混合桨的效果好,在本试验条件下两桨叶间距为 4.5 cm 时所得 UP 微粒的粒径最小、且粒径分布最窄。

参考文献

- 1 González F M A, Tillman L B, Hardee G B, et al. Characterization of alginate/poly-L-lysine particles as antisense oligonucleotide carriers. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 239(1 - 2) : 47
- 2 Carvalho R S H A, Nakaie C R A, Silva E H A, et al. Physicochemical and chromatographic evaluation of benzhydrylamine-resin as an anion exchanger solid support. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2003, 57(1) : 75
- 3 Kostiner H, Ran Y. Modern environmentally friendly stripping cleaning technology. *Kimiya Handasa Kimit*, 1994(19) : 5
- 4 Korenaga O, Watabe K, Oishi I. Synthetic polymer abrasives for blast polishing molded semiconductor devices, etc. JP 03 006 285. 1991-01-11.
- 5 Oshio K, Obiya H. Plastic abrasive for sandblasting, method for sandblast processing plasma display panel substrate using the same and method for treating sandblasting waste matters. USP 6 126 513. 2000-10-03.
- 6 Robert P. Use of plastic media blast (PMB) on composite surfaces. 27th Annual Aerospace/Airline Plating and Metals Finishing Forum and Exposition. San Antonio:SAE Technical Paper Series, 1991.
- 7 Lyons Partick J. Plastic media comes of age. *Metal Finishing*, 1990, 88: 43
- 8 Tanaka Satoshi. Removal of surface layers of optical recording media for recycling plastic substrates. JP 2002 067 035. 2002-03-05

CONTROL OF PARTICLE SIZE AND ITS DISTRIBUTION OF SUSPENSION UPR

Tong Wen, Wei Wuji, Lu Gang, Yang Junhua

(College of Materials, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT The unsaturated polyester micro particles with diameter between 120 - 250 μm were prepared by suspension. The effects of agitation speed, agitator forms and reactor forms on the average particle size and its distribution were investigated. Results indicated that the produced particles had the smallest size and the narrowest distribution when agriating speed fell in the range of 500 to 1000 r/min, with four-necked cylindrical flask as the reactor and double flat blades (blade spacing was 4.5 cm) as the stirrer.

KEYWORDS unsaturated polyester, suspension molding, agitating speed, agitator, reactor, particle size, distribution