

均粒白球的制备研究进展

石海燕¹, 王建黎^{1*}, 沈建华², 虞常波², 钟轶冷², 楼 政²

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014; 2. 宁波争光树脂有限公司, 宁波 315203)

摘要:均粒白球是一类应用很广泛的功能高分子材料, 具有物理化学稳定性好、机械强度高、苯环反应活性高等优点, 其功能化产品在诸多领域具有巨大的应用价值。本文综述了均粒白球的制备方法, 包括喷射悬浮聚合、多孔错流膜技术、孔板分散聚合技术, 对在制备过程中影响液滴尺寸和白球粒径的因素进行了阐述和分析, 并且总结了各方法的优缺点, 最后对均粒白球的发展前景进行了展望。

关键词:白球; 制备方法; 均粒

白球是由苯乙烯和二乙烯基苯单体通过悬浮聚合技术制备的功能高分子材料, 具有很多优异性能^[1], 主要体现在以下几方面: (1) 物理化学稳定性好, 不易因氧化、水解或高温而降解; (2) 比表面积大, 吸附性强; (3) 苯环反应活性高, 易于功能化。因而广泛应用于生物化学^[2]、免疫医学^[3]、固定化酶^[4]、离子交换树脂^[5]、固相合成载体^[6]、色谱填料^[7]、组合化学^[8]等领域。白球通常用作离子交换树脂的骨架材料, 白球粒径的均匀性决定了离子交换树脂的均匀性。随着科学技术的进步和实际生产的需要, 也越来越要求离子交换树脂粒径均匀, 这是由于粒径均匀的离子交换树脂具有交换容量大、抗渗透压能力强、使用寿命长、再生效率高、运行压降小、易清洗等优点^[9]。目前, 我国除了淄博东大化工股份有限公司(以下简称东大)外仍采用悬浮聚合-筛分法制得粒径较均匀的白球, 而国外欧美的罗门哈斯、日本的三菱化成等跨国公司垄断了粒径分布较窄的白球的制备技术。传统悬浮聚合法具有工艺简单、成本低、聚合热容易去除等优点^[10], 但是该方法制备的白球粒径范围在 0.1mm~2mm, 白球粒径分布宽, 通常需要分级筛分后制备离子交换树脂, 导致了原材料和能源的严重浪费, 且造成了环境污染^[11]。因此, 均粒白球的制备受到国内外研究者的广泛关注。

本文综述了均粒白球的制备方法, 即喷射悬浮聚合法、多孔错流膜技术、孔板分散聚合技术。

1 喷射悬浮聚合法

喷射悬浮聚合法是通过机械、电磁振动或压电装置等将单体经过毛细管或喷头挤入分散介质中, 在分散介质中断裂得到均匀液滴, 再通入悬浮聚合装置中固化的方法。

德国拜耳公司^[12]采用喷射技术和微胶囊技术完成液滴的分散和稳定, 该方法获得的液滴十分稳定, 解决了传统悬浮聚合中液滴易聚并易破碎的问题。装置图如图 1 所示, 具体操作是在柱底安装同孔双管(毛细管), 分别将单体混合溶液和含分散剂的连续相从同孔双管中喷出断裂制得分散液滴, 然后在反应柱中使液滴胶囊化, 最后在反应柱或聚合釜中固化, 制得的白球粒径分布较窄, 其中粒径在 0.63mm~0.80mm 范围内的白球占 82%。但是, 该反应柱的三个部分需要分别采用相应装置控制, 如温控装置、pH 检测装置, 从而增加了设备成本和维修费用, 且操作较困难; 制得的微球需要去壳处理, 工艺繁琐, 因

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.002

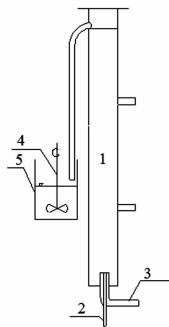
收稿: 2016-07-14; 修回: 2016-11-14;

基金项目: 国家国际科技合作专项(SQS2014RR062);

作者简介: 石海燕(1991—), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料;

* 通讯联系人: 王建黎, E-mail: wangjl@zjut.edu.cn.

此难以实现工业化。



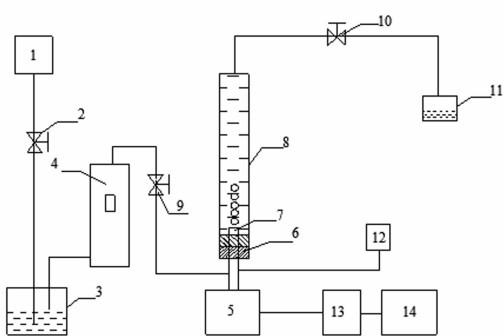
1-反应柱;2-单体进料毛细管;3-连续相进料管;4-搅拌桨;5-聚合釜

图 1 喷射悬浮聚合装置

Figure 1 Injection suspension polymerization equipment

Zhu 等^[13]设计了简易的喷射聚合装置制得粒径分布窄的大粒径白球,其粒径范围在 1.3mm~1.9mm,标准偏差小于 5%。具体操作是在反应柱底部安装一根注射器,通过注射泵将单体混合溶液从注射器针孔射入反应柱中,同时向反应柱中循环通入含有聚乙烯醇的热水,分散的液滴上升至反应柱顶部,停留一段时间后聚合。该方法使用了较少的设备,简化了实验工艺,主要是通过注射器针孔孔径和注射速度有效控制白球粒径。但因其分散装置的局限,难以实现工业化生产。范江洋等^[14]在反应器底部安装 1~2000 个喷头喷孔(孔径为 0.05mm~3mm),采用振动喷射悬浮聚合法制得的白球粒径十分均匀,其中 0.65mm~0.75mm 的白球占 95.23%。该方法不仅通过增加喷孔数目提高聚合物微球的生产能力,而且水相可循环使用,降低了环境污染。

刘超等^[15,16]设计的振动分散装置如图 2 所示,通过激振器将单体分散成均匀的液滴后,通入管式连续循环悬浮聚合装置中固化,由于连续用冲击力来代替搅拌剪切力,避免了搅拌剪切力的差异,制得的白球粒径分布窄,粒径为 0.4mm~0.6mm 的白球占 88.19%,均一系数达到了 1.19。邓福星等^[9]不仅通过振动喷射悬浮聚合法制得平均粒径为 0.305mm、均一系数小于 1.1 的白球,而且利用该白球生产了完整均一的球状色谱分离树脂,应用于木糖-阿拉伯糖混配液的分离,达到了很好的分离效果,实现了工业化生产。



1-高位槽;2,9,10-阀门;3-料液罐;4-转子流量计;5-激振器;6-振动连接卡套;7-喷嘴;

8-玻璃管;11-储料罐;12-振幅测定仪;13-功率放大器;14-信号发生器

图 2 液-液振动分散装置

Figure 2 Liquid-liquid vibration dispersion device

该方法制备的白球粒径影响因素主要有振动活塞的频率、进料速度、孔径。武新春^[17]对振动喷射分

散均匀液滴的影响因素进行了分析,得出以下结论:(1)频率较低,液滴均匀性很差;频率较高,液滴易聚并;推导出最优频率公式:

$$f_{opt} = \frac{u_i k_{opt}}{\pi d_i} \quad (1)$$

式中, $u_i / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 为射流流速, k_{opt} 为最优波数, $d_i / (\text{mm})$ 为孔径。

(2)频率固定,液滴尺寸与孔径成正比;(3)在不同流量和频率下,产生均匀液滴有一个振幅范围;振幅主要影响液滴的形成;(4)液滴尺寸与各参数的关系式:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6tV_s}{f\pi}} \quad (2)$$

式中 $d / (\text{mm})$ 为液滴尺寸、 $t / (\text{s})$ 为射流时间、 $V_s / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 为流量、 $f / (\text{Hz})$ 为频率。

武新春等^[18]进一步研究证明振幅对液滴形成有影响,但对液滴尺寸影响很小,在相同的喷嘴孔径、频率、流速下,且能产生均匀液滴的振幅范围内,不同振幅形成的液滴尺寸基本一样。

2 多孔错流膜技术

该项技术是由 Nakashima 和 Shimizu 等^[19,20]在 20 世纪 90 年代初提出的,它是一种采用多孔膜分散单体的方法,即通过一定压力使单体从膜孔进入连续相溶液中,且保持连续相的流动方向与液滴的形成方向垂直,在膜和连续相交界面制得均匀分散的液滴,再转入聚合反应器中,在一定温度下聚合,制得均粒聚合物微球。

目前采用的多孔膜主要是玻璃膜(SPG 膜)和金属膜。其中,SPG 膜是一种孔径十分均一的玻璃膜,其主要成分是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 。秦璐等^[21]通过微孔膜结合悬浮聚合的技术,以自制的微孔膜为分散装置,制得粒径范围在 $20\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 的多孔白球,其分散系数小于 20%,并得出结论:膜乳化压力是微球粒径分布最重要的影响因素。Shin 等^[22]采用 $5.1\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 四种规格的 SPG 膜,制得的嵌段共聚物微球粒径分别为 $4.366 \pm 0.370\mu\text{m}$ 、 $0.996 \pm 0.093\mu\text{m}$ 、 $0.429 \pm 0.042\mu\text{m}$ 、 $0.201 \pm 0.020\mu\text{m}$,微球粒径分布很窄,其分散系数均小于 10%,微球的均一性得到了很大的提高。

Burt 等^[23]设计了一种多孔金属膜圆柱体装置,如图 3 所示,在压力的作用下向膜的内侧通入单体,进入膜外侧的连续相溶液中制得分散均匀的液滴,再通入聚合反应器中固化,可制备平均粒径为 $75\mu\text{m}$ 、均一系数为 1.11 的白球。但是由于使用了大量的设备,增加了设备成本和能源消耗。Kosvintsev^[24]减少了设备的使用,采用类似的技术,以双层圆柱体金属膜为分散装置,制得平均粒径为 $166\mu\text{m}$ 的白球,其均一系数为 1.16。该类技术可通过改变膜孔径来有效控制液滴尺寸,从而制得的聚合物微球粒径分布窄,但是由于受到设备的限制,难以制备尺寸较大($>300\mu\text{m}$)的液滴,且设备造价昂贵,操作过程复杂,不利于工业化。

其液滴尺寸和白球粒径的影响因素有压力、黏度、多孔膜的结构及孔径等。膜孔径是决定液滴大小的关键性因素,液滴直径和膜孔径间存在线性关系:

$$d_{dr} = x d_p \quad (3)$$

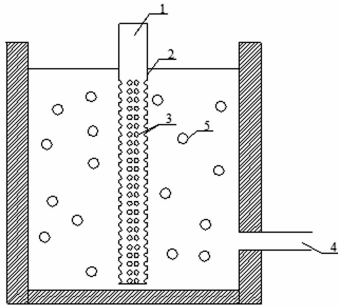
式中 d_{dr} 指液滴尺寸、 d_p 指膜孔径, x 一般在 2~10 之间^[25,26]。压力也是影响液滴大小的重要因素^[27],使分散相进入连续相的最小压力值可由下面公式计算得到:

$$P_c = \frac{4\gamma \cos\theta}{d_p} \quad (4)$$

式中, $\gamma / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$ 为油相和水相的界面张力, θ 为油相与膜表面的接触角, $d_p / (\text{mm})$ 为膜孔直径。

3 孔板分散聚合技术

孔板分散聚合技术是通过在釜底设置多孔进料板,单体在一定流速下从多孔进料板进入分散介质中



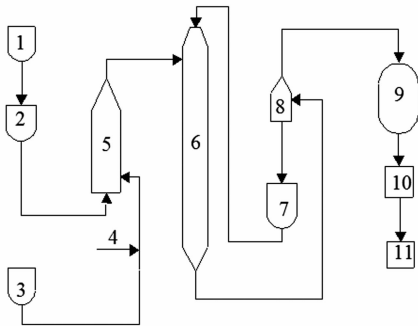
1-单体进料孔;2-多孔金属膜;3-膜孔;4-连续相进料口;5-分散液滴

图 3 多孔错流膜分散装置

Figure 3 Dispersion device of porous cross-flow membrane

分散成均匀的液滴,然后在聚合装置中聚合固化的方法。

Koestler 等^[28]设计了循环反应装置,如图 4 所示,在单体分散容器 5 中设置多孔板制得均匀分散的液滴,成功制备出粒径分布较窄的聚合物微球,且粒径为 0.35mm~0.50mm 的微球占 90%。具体操作是在恒定流速下将单体射入带有多孔板的容器 5 中,同时向该容器中射入连续相溶液,形成均匀液滴,使液滴凝胶化后通入反应釜中聚合。但是,该装置使用了大量设备,成本高;工艺复杂,操作步骤繁琐;单体和连续相分别从反应器底部、侧边进入,对分散的液滴产生扰动,形成的液滴易凝聚,分散的液滴和生成的聚合物珠均一性降低。



1-单体混合容器;2-单体储罐;3-连续相储罐;4-进水口;5-单体分散容器;6-凝胶化容器;

7-循环容器;8-固液分离装置;9-反应釜;10-干燥设备;11-产品储存设备

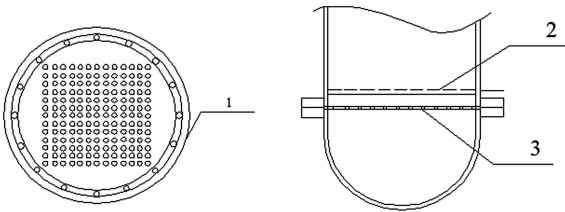
图 4 孔板分散聚合装置

Figure 4 The equipment of orifice dispersion and polymerization

在此基础上,Timm 等^[29]简化了实验装置,即通过振动激发单体混合溶液穿过多孔板射入分散介质中,以层流特征振动断裂制得分散液滴,在反应柱中聚合制得微球。该方法分散的液滴不会发生严重聚并或再分散现象,制得的白球粒径分布较窄,其中有 82.5% 的白球粒径在 0.50mm~0.71mm 范围内。但其分散装置小,限制了分散液滴的数量,难以实现工业化。因此,1987 年 Timm 等^[30]对装置进行改进,将多孔板分散装置加宽,在振动作用下经过多孔板喷射形成大量分散液滴,但是该孔板上的孔分布密集,容易引起各个孔喷出的液滴向孔板中心附近摆动,因此难以获得粒径分布均一的微球。日本三菱化成公司^[31]通过对孔洞结构的改进,有效地解决了这一问题,即不在孔板中心打孔,且使孔板孔洞不均匀分布,避免了分散液滴在孔板上摆动,且该圆盘孔数达 100~100000 个,很大程度上增加了分散液滴的数目,该方法可制备平均粒径为 0.24mm 的白球,其中 0.216mm~0.264mm 的白球占 84%。

2011 年罗门哈斯公司^[32]采用孔板(孔径为 50 μ m~1500 μ m)射流技术制备了平均粒径为 435 μ m 的

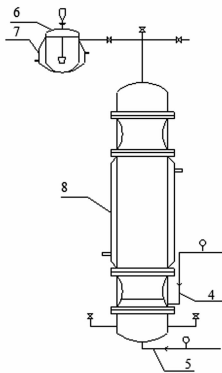
白球,其均一系数达到 1.04,但也存在部分液滴聚并、凝结、破裂的问题。2015 年,Ashutosh^[33]设计了双层孔板有效地解决了这一问题,装置图如图 5 和图 6 所示,即在反应器底部安装孔径为 50 μm ~300 μm 的多孔盘,且在距离多孔盘 10mm~40mm 的上方设置孔径为 0.5mm~1mm 的多孔盘,以脉动的方式从下层多孔盘射入单体溶液,同时以脉动方式从上层多孔盘射入连续相溶液,在 50~60 $^{\circ}\text{C}$ 下将分散液滴进行部分聚合,再在 80~85 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌聚合,制得的树脂白球收率在 95%以上,其中 0.4mm~0.5mm 的白球占 80%,均一系数达到 1.07。该技术主要是通过射流速度、孔板孔径的大小控制微球粒径的大小。



1-多孔板;2-孔径为 0.5mm~1mm 的多孔盘;3-孔径为 50 μm ~300 μm 的多孔盘

图 5 孔板分散装置

Figure 5 Orifice dispersion equipment



4-油相进料管道;5-连续相进料管道;6-聚合反应器;7-加热套;8-分散液滴储料罐

图 6 孔板分散聚合反应装置

Figure 6 Reaction device of orifice dispersion and polymerization

国内对该技术制备均粒白球鲜有报道,谭小耀等^[34]设计了细长圆筒形悬浮聚合反应釜,且在釜底部设置多孔进料板,在恒定流速下将单体通过孔板进入连续相溶液中制得粒径较均匀的白球,其平均粒径为 0.71mm,偏差系数为 12.3%,其中 0.55mm~0.83mm 的白球占 84.8%。刘超等^[35]通过对液滴两相自然射流形成液滴过程的研究,分析了孔径、流速对液滴尺寸的影响,得出如下结论:(1)液滴尺寸随孔径的增大而增大;(2)液滴尺寸随流速的增加呈现先减小后增大的规律,这是因为流速增加,液滴断裂时间缩短,液滴尺寸减小,当流速继续增加,液滴间产生合并,液滴尺寸变大。

4 总结与展望

喷射悬浮聚合法制备均粒白球具有收率高、粒径均匀性好等优点,但其振动频率、振幅、喷嘴孔径及长径比等对液滴形成和液滴尺寸的影响较复杂,且在实际过程中还存在环境介质的扰动;多孔错流膜技术制备均粒白球最显著的特点是可通过不同直径的膜孔有效控制微球的粒径,微球的批次重复性好,但该方法采用的设备造价昂贵,不利于工业化生产;孔板分散聚合技术是制备均粒白球最有效的方法,主要

通过射流速度、孔板孔径的大小来控制微球粒径的大小,可实现均粒白球的连续化生产。目前,国内东大、江苏苏青水处理工程集团有限公司和宁波争光树脂有限公司都对均粒白球的制备进行了研究,但是仅东大报道的喷射造粒法制备的均粒白球实现了工业化生产,且国内将孔板分散聚合技术应用于均粒白球的规模化制备尚在研究中,有许多技术瓶颈有待突破,今后需要在设备和技术改进方面加大投资、加强开发力度。

参考文献:

- [1] 王方,凌达仁,黄文强. 国际通用离子交换技术手册. 北京:科学技术文献出版社,2000:137~142.
- [2] Ye F Y, Yang R J, Hua X,Zhao G H. Food Chem, 2014, 159(11): 38~46.
- [3] Cheng X J, Liu R L, He Y H. Eur J Pharm Biopharm, 2010, 76(3): 336~341.
- [4] Omer-Mizrahi M, Margel S. Polymer, 2010, 51(6): 1222~1230.
- [5] Fathy M, Moghny T A, Awadallah A E, El-Bellihi A A. Appl Water Sci, 2014: 1~5.
- [6] Li S, Wang K, Chang K C A, Zong M, Wang J, Cao Y G, Bai Y H, Wei T M, Zhang Z R. Sci China Chem, 2012, 55(6): 1134~1139.
- [7] Huck C W, Bonn G K. Chem Eng Technol, 2005, 28(12): 1457~1472.
- [8] Yu Z, Bradley M. Curr OpinChem Biol, 2002, 6(3): 347~352.
- [9] 邓福星,王国庆,徐汗福. 食品与发酵工业, 2015, 41(12): 180~183.
- [10] 徐昊垠,董春明. 化工生产与技术, 2010, 17(3): 24~26.
- [11] 罗旻,罗文仁,徐江. 浙江化工, 2014, 45(6): 25~27.
- [12] Lange P M, Struver W. EP, 0046535. 1984.
- [13] Zhu X X, Zhang J H, Gauthier M, Luo J T, Meng F S, Brisse F. J Comb Chem, 2006, 8(1): 79~84.
- [14] 范江洋,陈松,于如军,王彦兵,李国兵. 中国, 102086240A. 2011.
- [15] 刘超. 均粒树脂白球的连续化悬浮聚合工艺技术应用研究. 山东: 山东理工大学硕士学位论文, 2009.
- [16] 刘超,刘铭,于如军,王发刚. 河北能源职业技术学院学报, 2014, 14(3): 65~67.
- [17] 武新春. 液-液振动分散均匀液滴机理研究. 山东: 山东理工大学硕士学位论文, 2011.
- [18] 武新春,董彩霞. 内蒙古石油化工, 2013, (19): 26~29.
- [19] Nakashima T, Shimizu M, Kukizaki M. Key Eng Mater, 1991, 62: 513~516.
- [20] Dowding P J, Goodwin J W, Vincent B. Atherosclerosis, 2001, 180(3): 301~309.
- [21] 秦璐,林海,巩方玲,郝冬霞,马光辉. 过程工程学报, 2007, 7(3): 526~530.
- [22] Shin J M, Kim M P, Yang H, Ku K H, Jang S G, Youm K H, Yi G R, Kim B J. Chem Mater, 2015, (18): 6314~6321.
- [23] Burt A, Fukuda J, Kosvintsev S R. WO, 094595. 2012.
- [24] Kosvintsev S R. US, 0264984. 2014.
- [25] 卢素敏,王洪卫,马友光. 化学工业与工程技术, 2006, 27(2): 32~37.
- [26] Christov N C, Ganchev D N, Vassileva N D, Denkov N D, Danov K D, Kralchevsky P A. Colloids Surf A, 2002, 209(1): 83~104.
- [27] Joscelyne S M, Trägårdh G. J Membr Sci, 2000, 169(1): 107~117.
- [28] Koestler D J, Barry R M. US, 3922255. 1974.
- [29] Timm E E. US, 4444961A. 1984.
- [30] Timm E E. US, 4666673. 1987.
- [31] Miyata E, Ando K, Maeda H, Arataki H, Sudo S. US, 5061741A. 1991.
- [32] Finch J D, Jiang B, Sarafinas A, Savo A M. US, 7947748. 2011.
- [33] Ashutosh A, Shirish N. US, 9095832B2. 2015.
- [34] 谭小耀,杨乃涛,王发刚,于如军. 中国, 1389478A. 2003.
- [35] 刘超,于如军,王发刚. 河北能源职业技术学院学报, 2014, (2): 65~66.

Research Progress on the Preparation of Uniform
Polystyrene-divinylbenzene Microspheres

SHI Hai-yan¹, WANG Jian-li^{1*}, SHEN Jian-hua², YU Chang-bo², ZHONG Yi-ling², LOU Zheng²
(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. Ningbo Zhengguang resins Co. Ltd., Ningbo 315203, China)

Abstract:Uniform size polystyrene-divinylbenzene microspheres,a kind of functional polymer material has been widely applied in many industries, which have many excellent features, such as good physical and chemical stability, high mechanical strength, and high reactivity of benzene ring. Besides their functional products have great application value in various fields . The preparation methods of uniform size polystyrene-divinylbenzene microspheres were reviewed, including suspension polymerization of spraying, the technology of porous cross-flow membrane, the technology of orifice dispersion polymerization, the effects of droplets’ size and the microspheres’ particle size were described and analyzed, advantages and disadvantages of these methods are summarized. Finally, the prospects for the development of uniform size polystyrene-divinylbenzene microspheres were forecasted.

Key words:Polystyrene-divinylbenzene microspheres; Preparation methods; Uniform particle size