



高压均质预分散制备聚乙烯醇缩丁醛粉体

刘仁刚¹, 贾立华², 杨彪¹

(1. 北京工商大学 材料科学与工程系, 北京 100048; 2. 河北金牛化工股份有限公司, 河北 沧州 061000)

摘要:以聚乙烯醇(PVA)和正丁醛为原料,利用高压均质技术进行预分散,沉淀法制备聚乙烯醇缩丁醛(PVB)粉体,缩丁醛基的质量分数可达 77.11%,产物过 160 目筛通过率达 80%以上。利用激光粒度分析仪与场发射扫描电镜对产物进行分析。此外,考察 pH 值、正丁醛用量、分散剂种类和用量对缩醛化反应的影响,并用自动视频接触角测量仪对产物洗液进行表面张力测定,考察不同洗涤方法的效果。结果表明: PVB 粉末由粒径为 3~7 μm 的椭球状初始颗粒团聚而成,过筛后的粉末平均粒径和中值粒径(d_{50})分别为 35.28、29.29 μm 。缩醛反应较适宜的工艺条件为: pH=2, 低温加料、梯度升温 10 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 最终反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$, 反应总时间 6 h, 分散剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)用量为 1.83 g/L, 正丁醛加入量为 PVA 羟基完全反应所需量的 90%。产物用 $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{PVB})=2:1$ 的水洗涤 15 次或用 $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{PVB})=20:1$ 的水洗涤 4 次,洗液的表面张力值基本与纯水相同,分散剂基本除尽。

关键词:聚乙烯醇缩丁醛; 高压均质; 预分散

中图分类号: O634 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2011)01-0021-05

Preparation of Fine Powder of Polyvinyl Butyral via Predispersion of High Pressure Homogenization

Liu Rengang¹, Jia Lihua², Yang Biao¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048; 2. Hebei Jinniu Chemical Industry Co., Ltd, Cangzhou 061000, China)

Abstract: The fine powder of polyvinyl butyral (PVB) was synthesized via high pressure homogenously predispersing the butyraldehyde into the aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA). The mass fraction of butyral group content of final product reached to 77.11%, and more than 80% of the powder passed through 160 mesh sieve. The products were analyzed by laser particle size analyzer and field emission scanning electron microscopy. The pH value and dosage of butyraldehyde as well as the effect of dispersant were investigated. The results showed that the PVB powder was an aggregate of ellipsoids which had a similar size of 3~7 μm . The mean size and the median size (d_{50}) of the screened powder was 35.28, 29.29 μm .

收稿日期: 2010-08-01, **修回日期:** 2010-10-25。

基金项目: 北京市科技发展计划项目, 编号: KM200910011005。

第一作者简介: 刘仁刚(1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机树脂合成与薄膜制备。

通信作者: 杨彪(1970-), 男, 博士, 副教授, 从事生物降解材料和微米纳米功能材料的研究。E-mail: ybiao@th.btbu.edu.cn。

The optimized parameters were as follow: pH= 2, the reaction temperature raised from 2 $^{\circ}\text{C}$ to 70 $^{\circ}\text{C}$ with a gradient heating rate 10 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, the mass concentration of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) was 1.83 g/L, the dosage of butyraldehyde was the theoretic value at 90% of acetal degree. When the PVB powder was washed 15 and 4 times at respective with solution of 2 : 1 and 20 : 1 in mass ratio of H_2O and PVB in each frequency, the surface tension of washing water was similar to that of the pure water, which proved that the dispersant was washed away.

Key words: polyvinyl butyral; high pressure homogenization; predispersion

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)分子链具有良好的柔顺性,玻璃化温度低,有很高的拉伸强度和抗冲击强度,并且具有优良的透明性,所以用来制备汽车或飞机的夹层安全玻璃。此外,PVB也可用于光伏材料的封装及军工材料等领域^[1-2]。工业上生产 PVB 树脂一般是在酸性条件下,通过向聚乙烯醇(PVA)溶液中加入醛反应制得,实际过程中缩醛度一般不高于 86%(相当于缩丁醛基质量分数为 90.84%)^[3]。根据所用溶剂不同,可分为溶解法和沉淀法。溶解法在均相中进行,PVA 分子链伸展性好,生成的缩丁醛基分布均匀^[4],缩醛度最高可达 97%^[5],很少发生分子间的缩醛反应、无交联。但所用溶剂特殊(N-甲基-2-吡咯烷酮),产物与溶剂的分离纯化困难,PVB 颗粒中容易夹带溶剂,使产物易着色,热稳定性差,溶剂回收困难,成本较高^[6]。

沉淀法是将醛加入到 PVA 水溶液中反应,当缩醛化达到一定程度后,PVB 沉析,反应由均相变为非均相,缩丁醛基的质量分数一般不高于 78%^[7-8]。其优势在于用水作为溶剂,反应后期存在相转变,产品回收、水洗容易,生产成本较低,可制得高纯度 PVB 树脂^[9]。缺点在于缩醛化不均匀,容易发生分子间的交联反应、产物易团聚等^[10]。

本文中针对沉淀法存在的问题,采用高压均质预分散工艺,结合使用分散剂,产物缩丁醛基的质量分数达到 77.11%,呈白色细粉状,80%以上的粉体可通过 160 目筛。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乙烯醇(PVA),日本合成化学公司;正丁醛;分

析纯,美国赛拉尼斯有限公司;氢氧化钾(KOH),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基磺酸钠(SDS),化学纯,北京化学试剂公司;十二烷基磷酸钾,工业级,丹东金海精细化工有限公司;月桂醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯二钠,工业级,丹东金海精细化工有限公司;烷基氧基二苯磺酸二钠(DSB),工业级,法国罗地亚化工公司;烷基双酯琥珀酸钠(SNW),工业级,瑞士科莱恩化工公司;十二烷基聚氧乙烯醚硫酸铵,工业级,瑞士科莱恩化工公司。

1.2 实验仪器

激光粒度分析仪,LA-950 型,日本 HORIBA 公司;场发射扫描电镜(FESEM),Quanta250 FEG 型,美国 FEI 公司;红外光谱仪,IN10MX 型,美国 Nicolet 公司;全自动视频光学接触角测量仪,OCA35 型,德国 Dataphysics 公司;高扭矩搅拌器,WB2000-D 型,德国 Waggens 公司;高压均质机,NS1001L2K 型,意大利 GEA Niro Soavi S.p.A 公司;酸度计,PHS-3CW 型,上海理达仪器厂。

1.3 PVB 制备

将 PVA 及去离子水加入到带有搅拌器、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶(250 mL)中,将水浴温度调到 90~95 °C,待 PVA 完全溶解后将温度降到 20 °C 左右,往三口烧瓶中加入正丁醛,经高压均质机预分散,操作压力 0.7 MPa 处理 2 遍,转入三口烧瓶中,搅拌下滴加适量的分散剂与盐酸,20 °C 反应 1 h,梯度升温 10 °C/h,升温至 70 °C 保温 1 h,共 6 h,反应过程中在不同时刻取样,样品用热水洗涤后,在 50 °C 下干燥。

1.4 测试与表征

1) 缩丁醛基含量的测定

将干燥过的 1 g 左右 PVB 加入到 50 mL 的乙醇中,90~95 °C 回流,待溶解后加入 25 mL 质量分数为 7% 的盐酸羟胺乙醇溶液,反应 3 h。期间间歇振荡促进反应,反应结束后冷却至室温,滴加溴酚蓝指示剂,用 KOH-乙醇溶液滴定,蓝紫色为终点,同时进行空白试验。依据以下公式,计算缩丁醛基含量:

$$w = [0.142 \times (V - V_0) \times c / m] \times 100\%, \quad (1)$$

式中: w 为缩丁醛基含量,%; V 、 V_0 分别为 PVB 样品及空白试验所消耗的 KOH-乙醇溶液用量, mL; c 为 KOH-乙醇标准溶液的浓度, mol/L; 0.142 为与 1.00 mL 氢氧化钾标准溶液($c(\text{KOH})=1.00 \text{ mol/L}$)相当的聚乙烯醇缩丁醛基的质量, g; m 为 PVB 试样的质量, g。

2) 红外光谱分析: KBr 压片,采用红外光谱仪进行测试。

3) pH 值测定:用 pH 计对体系进行监测。

4) 表面张力的测定:用全自动视频光学接触角测

量仪,采用悬滴法测定。

5) 表面形态结构测定:采用场发射扫描电镜(FESEM)分析。

6) 粒度分析:以水为分散介质,用激光粒度分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 PVB 的红外分析

图 1 为 PVB 的红外光谱图。在 1 020、1 180 cm^{-1} 附近有很强的 C—O—C 不对称伸缩振动峰和对称振动峰,此波峰为缩丁醛基所特有;在 1 720 cm^{-1} 出现羰基 C=O 的吸收峰;2 980 cm^{-1} 附近的较强吸收峰为 C—H 伸缩振动峰;在 3 430 cm^{-1} 附近出现了较强的—OH 吸收峰,可以确定所得产物为聚乙烯醇缩丁醛。

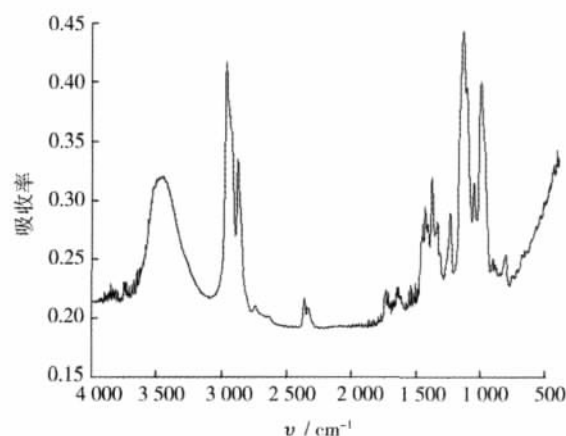


图 1 PVB 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of PVB

2.2 pH 值影响

在相同条件下,缩醛化反应速率随酸用量的增加而提高。仅改变反应体系的 pH 值,所观察到的产物缩丁醛基含量变化如图 2 所示。pH=2.5 时,缩丁醛基的质量分数为 24.23%; pH=2 时,缩丁醛基的质量分数可达到 77%。之后随着酸性增加,PVB 的缩丁醛基含量稍有下降。同时,在反应过程中随着 pH 值的变小,

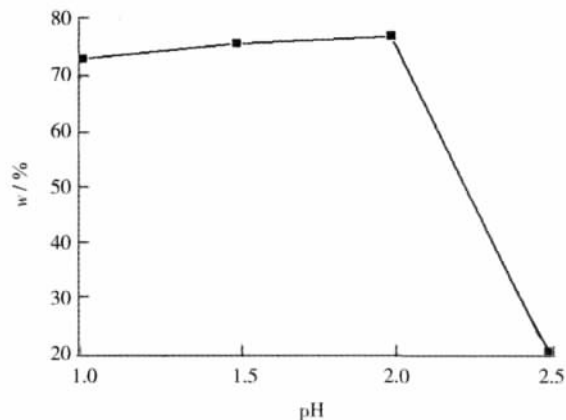


图 2 pH 值对 PVB 缩丁醛基含量影响

Fig. 2 Effect of pH value on mass fraction of butyral group content

出现沉淀时间更短、产品的粒径变粗、团聚加剧。综合考虑, pH=2 时较适宜。

2.3 反应温度

缩醛化反应对温度比较敏感, 低温下进行可有效控制由于缩醛化反应发生的太剧烈而导致交联、团聚现象。因此, 本实验将起始温度为室温 20 ℃左右, 低温反应 1 h, 梯度升温 10 ℃/h, 最终温度为 70 ℃, 再保温 1 h, 共 6 h。

2.4 分散剂种类

缩醛化过程中 PVA 的羟基与正丁醛是在水、油两相界面上进行反应, 反应生成的缩丁醛基不溶于水相, 所以会向正丁醛的油相转移。加入分散剂是为了在前期达到细化粒径的作用, 反应后期起到稳定粒子阻止其团聚的作用。根据分散剂的分散效果及其用量, 产品的形态、团聚情况以及颗粒大小(结果见表 1), 最终确定十二烷基苯磺酸钠(SDBS)较适宜。

表 1 缩醛化反应过程中不同分散剂的结果
Tab. 1 Effect of dispersant on acetal formation

分散剂种类	SDBS	DSB	SNW	LCA213	SDS	1201	1203
$\rho/(g \cdot L^{-1})$	0.42	0.80	1.00	3.00	2.16	0.008	0.001
$w(\text{缩丁醛基})/\%$	77.00	71.00	69.58	69.58	57.68	41.81	45.85
是否通过 160 目筛 *	是	否	否	否	否	否	否
团聚情况	无	无	微量	微量	微量	大量	大量

注: * 通过率等于或大于 80%为是, 通过率小于 80%为否。

2.5 分散剂用量

在其他条件不变的情况下, 仅改变反应体系分散剂的用量, 所得产物缩丁醛基的质量分数如图 3 所示。实验过程中 SDBS 的质量浓度分别为 1.22、1.83、2.43 g/L。产物在质量浓度为 1.83 g/L 与 2.43 g/L 时粒度相当, 均为粉末状产品, 而质量浓度为 1.22 g/L 时颗粒明显变大。考虑到分散剂起泡问题及产品的洗涤后处理, 选定分散剂的质量浓度为 1.83 g/L。

2.6 正丁醛用量

正丁醛用量是指所加入的正丁醛理论上可以达

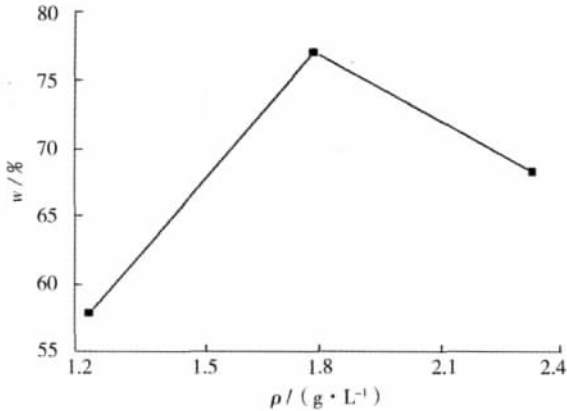


图 3 分散剂用量对产品缩丁醛基含量的影响
Fig.3 Relationship of dispersant dosage and mass fraction of butyral group

到的羟基反应程度(缩醛度), 如正丁醛用量为 90%, 指正丁醛加入量为缩醛度 90%时的理论用量。

正丁醛用量对产物缩丁醛基含量的影响如图 4 所示(梯度升温 10 ℃/h、反应时间 6 h、pH=2、分散剂的质量浓度为 1.83 g/L)。随反应时间延长, 缩丁醛基质量分数增大, 正丁醛的用量从 50%增加到 90%时, 缩丁醛基会随醛用量的增加而明显上升。当正丁醛用量为 100%时, 反应前期缩醛基含量要高于其它组, 但是最后产品的缩醛基含量与正丁醛用量为 90%时相近, 没有明显提高, 因此正丁醛用量以 90%为宜。

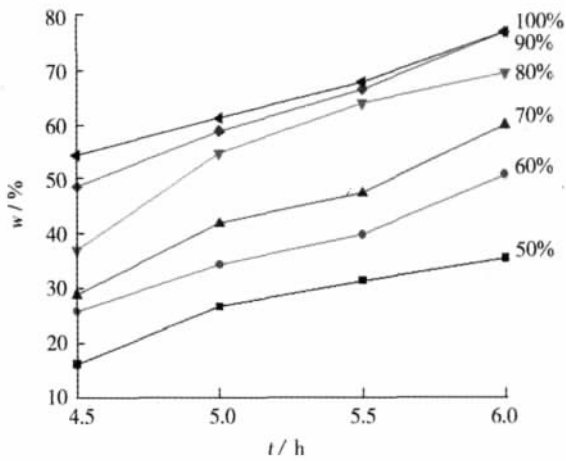


图 4 正丁醛用量对缩丁醛基含量的影响
Fig. 4 Mass fraction of butyral group vs the dosage of butyraldehyde

2.7 产品洗涤

PVB 树脂中不可避免的会带有醛、酸与分散剂等杂质, 若不将其洗净则会影响 PVB 树脂的应用性能, 对缩丁醛基含量的测定结果也会产生影响, 因此 PVB 树脂的水洗相当重要。本文中分别采用 $m(H_2O):m(PVB)=2:1$ 、 $20:1$ (单次洗涤)两种方法进行洗涤, 研究了水洗液表面张力值随洗涤次数的变化规律, 结果如图 5 所示。发现用 $m(H_2O):m(PVB)=2:1$ 的水洗涤 15 次与 $m(H_2O):m(PVB)=20:1$ 水洗涤 4 次后, 水洗液的表面张力值基本与纯水相同(相同温度下纯水的表面张力为 73.54 mN/m), 第一种方法用水量不到第二种方法的一半, 有利于节约水资源。在工业生产中用过的水洗液只需补加盐酸与分散剂即可用来当做反应液, 从而使废水得到循环利用、降低成本与环境污染。

2.8 粒度与表面形态分析

采用 FESEM(图 6)观察发现: 利用高压均质预分散技术与添加分散剂的方法, 所得到的 PVB 粉末是由微细初始颗粒聚集而成, 这些初始的微细颗粒为亚微米级, 粒径在 3~7 μm 左右, 表面边角光滑, 说明分散效果很好, 缩醛化反应以良好分散的正丁醛为中心, 在亚微米级进行反应。图 7 为激光粒度仪测试结果, 分别给出了过筛前后粒子的频率分布和累积分布结果。

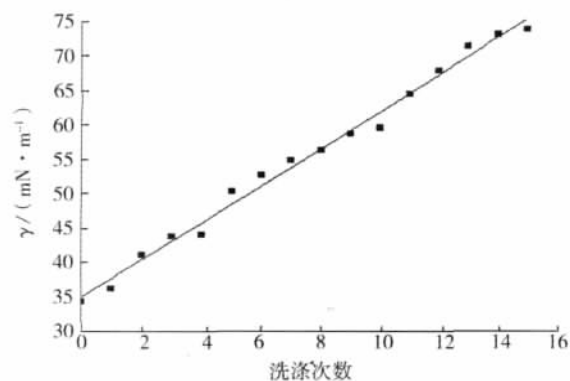
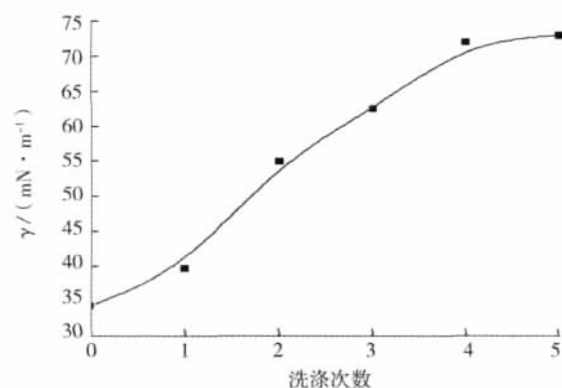
(a) $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{PVB}) = 20 : 1$ (b) $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{PVB}) = 20 : 1$

图 5 不同水与 PVB 质量比时洗涤效果的比较

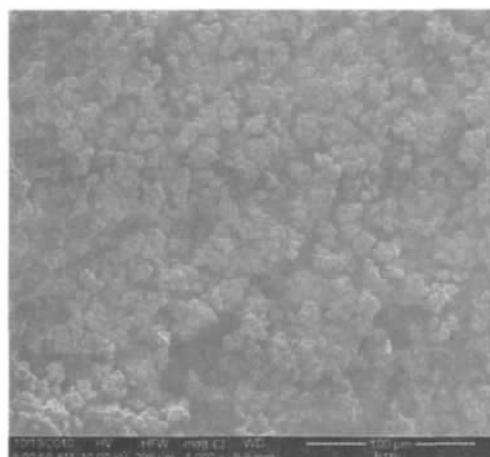
Fig. 5 Variation of surface tension with washing frequency at different ratio of water and PVB

过筛前微细颗粒聚集体的平均粒径为 $48.22 \mu\text{m}$, 中值粒径(d_{50})为 $30.38 \mu\text{m}$; 过筛后微细颗粒聚集体的平均粒径为 $35.28 \mu\text{m}$, 中值粒径(d_{50})为 $29.29 \mu\text{m}$ 。

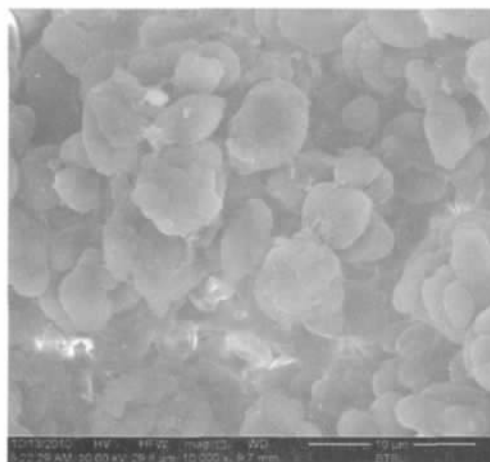
3 结论

以聚乙烯醇为原料, 利用高压均质技术将正丁醛与分散在 PVA 水溶液中, 以十二烷基苯磺酸钠为分散剂, 在体系 pH 为 2 条件下, 采用 $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 梯度升温, 最终温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 共反应 6 h。得到了可通过 160 目筛 (通过率大于 80%) 的高缩丁醛基含量聚乙烯醇缩丁醛粉体, 其缩丁醛基分布均匀无凝胶, 缩醛基的质量分数可达 77.11%。用激光粒度分析仪与场发射扫描电镜分析发现: 粉末产物是由粒径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 左右的椭球状原始颗粒聚集而成, 说明预分散均匀, 效果良好。过筛后的产物平均粒径为 $35.28 \mu\text{m}$, 中值粒径(d_{50})为 $29.29 \mu\text{m}$ 。

反应过程中分散剂质量浓度为 1.83 g/L 时效果较好, 正丁醛用量为 90% 较为适宜。产品经 $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{PVB}) = 2 : 1$ 的水洗涤 15 次或用 $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{PVB}) = 20 : 1$ 水洗涤 4 次后, 水洗液的表面张力值与纯水基本相同, 表明分散剂已基本洗净, 因此后期水洗采用少量多次的方法更为经济合理。



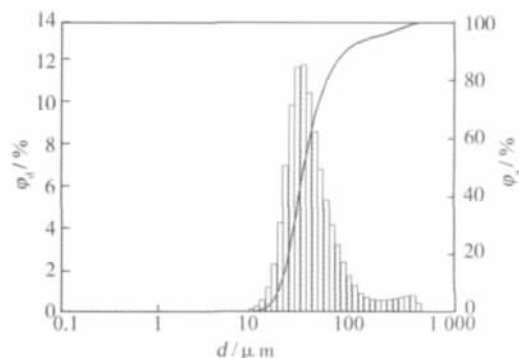
(a) 放大 1 000 倍



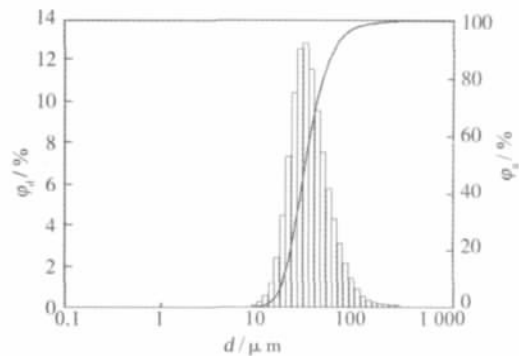
(b) 放大 10 000 倍

图 6 PVB 表面的 FESEM 图像

Fig. 6 FESEM images of PVB particle surface



(a) 筛分前



(b) 筛分后

图 7 过筛前、后的粒径分析结果

Fig. 7 Particle size analysis before and after screening

(下转第 31 页)

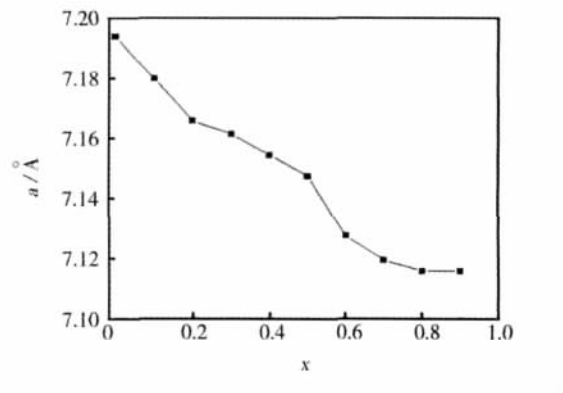


图 4 晶胞参数与 Ni 的摩尔分数 x 的关系曲线

Fig.4 Relation curve of lattice parameters and Ni content

铁氧体,粒子结晶完整;

2)随着 Ni 的摩尔分数 x 的增加,衍射峰逐渐向右偏移,说明随着 Ni 含量的增加,样品晶体晶胞参数逐渐减小,分析认为是由于 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 3 种金属离子大小不同与相对含量的变化引起的。

参考文献 (References):

[1] BID S, PRADHAN S K. Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni - Zn-ferrite by rietveld method [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84(2-3): 291-301

[2] SRINIVASAN T T, RAVINDRANATHAN P, CROSS L E, et al. Studies on high-density nickel zinc ferrite and its magnetic properties using novel hydrazine precursors[J]. Journal of Applied Physics, 1988, 63(8): 3 789-3 791

[3] 孙杰, 刘建华, 李松梅. 尖晶石型 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米晶体的制备及电磁性能研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1 077-1 082

[4] VALENZUELA R, IRVINE J T S. Domain wall relaxation frequency and magneto crystalline anisotropy constant in nzn ferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, 160(1): 386-387

[5] DOOLING T A, COOK D C. Phase changes in plasma-sprayed zinc - nickel ferrite [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69 (8): 5 355-5 357

[6] 韩冰, 杨桂琴, 严乐美, 等. 纳米尖晶石型 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的水热合成及磁性分析[J]. 化学世界, 2004, 45(12): 623-626

[7] 杨项军, 马志刚, 韦群燕, 等. 低热固相反应制备 $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米晶铁氧体[J]. 应用化学, 2007, 24(2): 183-187

[8] KIM C K, LEE J H, KATOH S, et al. Synthesis of Co-co-Zn ferrite powders by the microwave-hydrothermal method[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(1): 2 241-2 250

[9] 马瑞廷, 田彦文, 张春丽, 等. Ni^{2+} 含量对纳米晶 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 电磁性能的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2008, 29(3): 358-361

[10] SHEIKH A D, MATHE V L. Anomalous electrical properties of nanocrystalline Ni-Zn ferrite[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(6): 2 018-2 025

(上接第 24 页)

参考文献 (References):

[1] 冯海刚, 李胤. 聚乙烯醇缩丁醛膜片的历史与发展前景[J]. 国外塑料, 2005, 23(10): 42-48

[2] 孙宏坚. 高速成长中的塑料新材料 PVB 树脂的性能和应用[J]. 中国包装新技术, 2007(11): 90-98

[3] 曹慧林. 高黏度 PVB 树脂及薄膜的制备[D]. 北京: 北京化工大学, 2006

[4] 秦娟妮. 均相法生产聚乙烯醇缩丁醛干粉工艺开发[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2007

[5] FERNANDEZ M D, FERNANDEZ M J, HOCES P. Synthesis of poly-(vinyl butyral)s in homogeneous phase and their thermal properties[J].

Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102 (5): 5 007-5 017

[6] 丁丽, 刘继泉, 郭晓莹. 分段醇解均相缩合生产聚乙烯醇缩丁醛[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(3): 1-5

[7] 王党生, 李涛. 微粒状聚乙烯醇缩丁醛制备新工艺[J]. 福建化工, 1997(2): 5-6

[8] 王雷刚. 聚乙烯醇缩丁醛的合成与应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008

[9] 李峰. 聚乙烯醇缩丁醛合成工艺探讨[J]. 热固性树脂, 2005, 25(5): 48-50

[10] 李国东, 张毅. 聚乙烯醇缩丁醛树脂的研究与应用[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(6): 27-31