

大粒径窄分布聚甲基倍半硅氧烷微球的制备及表征

欧阳昌伟 杨 军 王 翔

(贵州正业龙腾新材料开发有限公司, 贵阳 550005)

摘 要 采用沉淀聚合法制备了粒径大小分布均一的大粒径聚甲基倍半硅氧烷微球,研究了油水比、反应温度和催化剂 pH 等因素对微球粒径大小及粒径分布的影响,利用扫描电镜(SEM)对微球外观形态进行了表征,采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和 X 射线衍射(XRD)对微球结构进行表征。结果表明:当油水比为 1:7,催化剂溶液 pH 为 11,反应温度为 35℃ 时,可制备得到平均粒径为 10.8 μm 的窄分布聚甲基倍半硅氧烷微球。

关键词 聚甲基倍半硅氧烷微球,沉淀聚合,大粒径,窄分布

中图分类号 TQ04

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0073-03

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.017

Preparation and characterization of large size polymethylsiloxane microsphere with narrow particle size distribution

Ouyang Changwei Yang Jun Wang Xiang

(Zhengye Longteng New Material Development Co.,Ltd.,Guiyang 550005)

Abstract The large uniform sizes polymethylsiloxane microspheres were prepared by the precipitate polymerization method. Effects of the reaction parameters, such as the ratio of oil to water, the reaction temperature, and the pH value of initiator aqueous on microsphere size and distribution were investigated. Polymethylsiloxane microspheres were characterized by fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Narrow size distribution polymethylsiloxane microspheres in the size range of 10.8 μm were prepared when the oil-water ratio was 1:7, the pH value of initiator aqueous was 11, reaction temperature was 35℃.

Key words polymethylsiloxane microsphere, precipitate polymerization, large size, narrow particle size distribution

功能性高分子微球由于具有比表面积大、吸附性强、凝聚作用大等特点,还对酸碱具有良好的稳定性及易进行功能基转化等优势,在标准计量、情报信息、医学免疫、生物化学等领域有着广阔的应用前景^[1]。

平均粒径大于 10 μm、粒径整齐的球形聚甲基倍半硅氧烷微球,经烧结处理使有机基团部分或是完全分解,制成高粒径精度的 SiO₂ 球形粒子,可用作液晶面板电极间调节液晶层厚度的间隔垫料^[2]。

分散聚合只是沉淀聚合的一种,是制造聚合物稳定悬浮液的一种方法。它是一种特殊的沉淀聚合。分散聚合法可以制备从纳米级至微米级的微球,粒径分布均匀。只要溶剂和稳定剂选择适当的

话,即可制备疏水性的微球,也可制备亲水性的微球。聚合系统最初是均相溶液,也就是说单体、引发剂、以及稳定剂都溶解于溶剂,但聚合后的聚合物必须不溶解于溶剂。聚合过程中,引发剂分解在溶剂中与单体聚合,聚合物链长超过临界长度后,便从溶剂中析出来形成核,接着多个核互相集聚成稳定的成长微球,并吸附稳定剂于微球表面而使微球稳定。然后成长微球从连续相吸收单体和引发剂并在微球内继续聚合,使微球进一步长大及致密化^[3]。而沉淀聚合与分散聚合稍有不同,沉淀聚合不使用稳定剂,而是靠反应生成或是添加一些与分散相有亲和作用的单体来使微球稳定。随着聚合反应的进行,聚合物会从溶剂中沉淀出来而形成集聚体,聚合生

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合成果【2016】4529)

作者简介:欧阳昌伟(1986-),男,本科,工程师,主要研究方向为功能材料。

成的单体或是添加的单体与溶剂亲和作用,可以使微球稳定^[4]。

本实验以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为原料,采用沉淀聚合法制备出大粒径的单分散聚甲基倍半硅氧烷微球。对反应体系的油水比、反应温度、催化剂等因素对微球粒径及分布的影响进行了研究。制备出不同粒径的大粒径窄分布微球,并对微球的形貌及粒径分布进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料

甲基三甲氧基硅烷(MTMS,工业品),浙江恒业成有机硅有限公司;氨水(28%,工业品),重庆江川化工集团有限公司;去离子水,自制。

1.2 聚甲基倍半硅氧烷微球的制备

首先,在装有去离子水、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,加入一定量稀释了的氨水溶液(5%)使其充分分散;其次,在一定温度下,5min后称取一定量MTMS单体加入到三口烧瓶中搅拌6min,形成乳白色液体,而后升高温度再加入一定量氨水(5%)使其充分熟化3h后得到聚甲基倍半硅氧烷微球;最后,离心,过滤、洗涤、干燥、粉碎既得聚甲基倍半硅氧烷微球白色粉末。

1.3 测试与表征

采用扫描电镜(SEM,3700N型,日本HITACHI公司)观察聚甲基倍半硅氧烷微球的形貌,放大倍数为5000;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700型,美国Thermofisher公司)分析聚甲基倍半硅氧烷微球的结构,波数范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 23°C ,相对湿度50%,KBr压片;采用X射线衍射仪(XRD,D/A型,日本理学株式会社)对聚甲基倍半硅氧烷微球进行测试,连续记录扫描,辐射管电压40kV,管电流40mA,Cu-K α 辐射($\lambda=0.154\text{nm}$),扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 对聚甲基倍半硅氧烷微球粒径大小及粒径分布的影响因素

2.1.1 油水比

在反应温度为 25°C 、催化剂溶液pH为10的情况下,考察油水比(MTMS与去离子水的质量比,1:7~1:12)对聚甲基倍半硅氧烷微球粒径大小及分布的影响,结果见表1。

表1 油水比对聚甲基倍半硅氧烷微球粒径大小及分布的影响

序号	油水比	平均粒径大小/ μm	粒径分布/ μm
1	1:7	10.50	6.6~14.4
2	1:8	8.40	6.5~11.3
3	1:9	7.50	6.3~8.8
4	1:10	6.03	5.3~7.7
5	1:11	5.80	5~7.1
6	1:12	4.02	3.7~4.5

由表1可见,油水比对聚甲基倍半硅氧烷微球粒径大小及粒径分布的影响符合沉淀聚合的一般规律,聚甲基倍半硅氧烷微球随油水比的增加粒径变大,粒径分布变宽。其中,制备大粒径的微球油水比为1:7才能保证微球的平均粒径在 $10\mu\text{m}$ 以上。所以本实验确定的最佳油水比为1:7。

图1为油水比1:7、1:10和1:12时所得样品的SEM图。由图可见,三者粒径大小分布较窄,表面光滑。

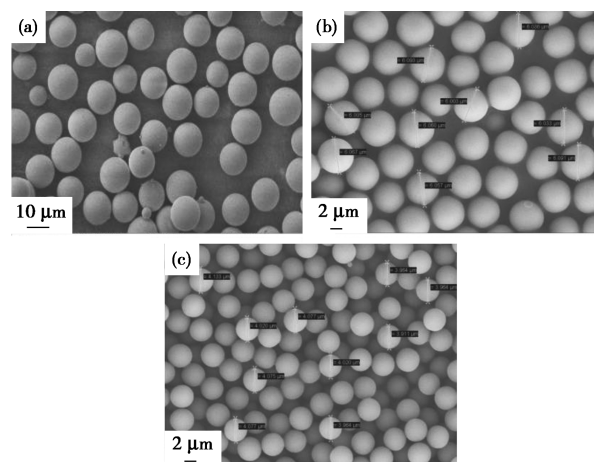


图1 油水比1:7(a)、1:10(b)和1:12(c)时所得样品的SEM图

2.1.2 pH

在油水比为1:7、反应温度为 25°C 的情况下,考察催化溶液pH(8—12)对聚甲基倍半硅氧烷微球粒径大小及分布的影响,结果见表2。由表2可见,

表2 pH对聚甲基倍半硅氧烷微球粒径大小及分布的影响

序号	pH	平均粒径大小/ μm	粒径分布/ μm
1	8	12.3	3~16.8
2	9	9.8	7.6~13.6
3	10	8.6	7.1~10.5
4	11	8.2	7.5~10.2
5	12	7.9	6.8~9.5

随着催化溶液 pH 的升高,聚甲基倍半硅氧烷微球粒径变小,粒径分布变窄,同时考量粒径大小及分布因素,最终确定催化溶液 pH 为 11 时为最佳催化反应条件。

2.1.3 反应温度

在油水比为 1:7、催化剂溶液 pH 为 11 的情况下,考察反应温度(25~45℃)对聚甲基倍半硅氧烷微球粒径大小及粒径分布的影响,结果见表 3。由表 3 可见,随着反应温度的提高,聚甲基倍半硅氧烷微球的粒径变小,粒径分布变窄。但继续升高反应温度后粒径分布更宽。这可能是因为聚甲基倍半硅氧烷微球的形成过程是单体在催化剂的作用下,水解生成硅醇,硅醇缩聚生成核,之后吸取溶液中的硅醇,不断成长,最后形成微球,其中同时存在核生成和核生长,两个过程相互竞争,哪个过程占优势取决于反应条件,提高反应温度使得核生成占优势,最终使得微球粒径变小,单分散性变差^[5]。由表 3 还可见,SQ-3 粒径分布均一,表面光滑,粒径大小大于 10 μm,所以选择 35℃作为最佳反应温度。

表 3 反应温度对聚甲基倍半硅氧烷微球粒径大小及粒径分布的影响

编号	反应温度/℃	平均粒径大小/μm	粒径分布/μm
SQ-1	25	9.3	4.2~14.5
SQ-2	30	8.9	6.5~13.8
SQ-3	35	10.8	10.2~12.2
SQ-4	40	9.5	7.3~13.6
SQ-5	45	9.6	4.3~14.7

综上所述,当油水比为 1:7,催化剂溶液 pH 为 11,反应温度为 35℃时,可制备得到平均粒径为 10.8 μm 的窄分布聚甲基倍半硅氧烷微球。

2.2 SEM 分析

图 2 为 SQ-3 的 SEM 图。由图可见,其粒径大小均一,表面光滑。

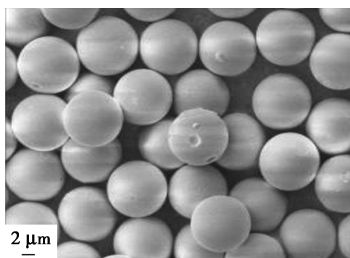


图 2 SQ-3 的 SEM 图

2.3 FT-IR 分析

图 3 为 SQ-3 的 FT-IR 谱图。由图可见,2970 cm⁻¹附近可能是脂肪链上 C—H 的特征红外吸收;1270 cm⁻¹和 760 cm⁻¹附近可能是 Si—CH₃ 对称变角振动的特征红外吸收;1012 cm⁻¹附近可能是 Si—O—Si 不对称伸缩振动的特征红外吸收;893 cm⁻¹附近可能是 Si—C 伸缩振动的特征红外吸收;850 cm⁻¹附近可能是 Si—(CH₃)₂ 伸缩振动的特征红外吸收。因此,微球为聚甲基倍半硅氧烷微球^[6]。

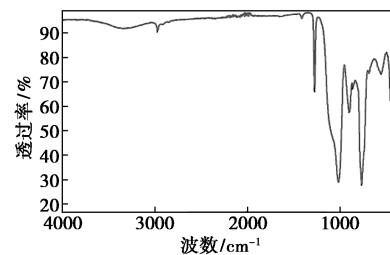


图 3 SQ-3 的 FT-IR 谱图

2.4 XRD 分析

图 4 为 SQ-3 的 XRD 谱图。由图可见,有 2 个衍射峰,其中尖锐的峰是聚硅氧烷分子间间距衍射产生的,相对应的分子间距(d)为 0.816 nm,而宽峰是分子内硅氧烷结构衍射产生的,对应的分子间距(d)为 0.4 nm,所以微球可能是笼状的或是梯形的双链结构^[7]。

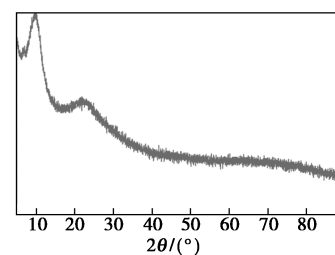


图 4 SQ-3 的 XRD 谱图

3 结论

采用沉淀聚合法,以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)与去离子水为原料,通过控制油水比、催化剂溶液 pH 和反应温度等因素制备出单分散性分布的聚甲基硅氧烷微球。结果表明:当油水比为 1:7,催化剂溶液 pH 为 11,反应温度为 35℃时,可制备粒径为 10.8 μm 单分散性分布的大粒径聚甲基硅氧烷微球。通过实验验证了随着油水比(MTMS 与去离子水的质量比)的增大,聚甲基硅氧烷微球粒径

(下转第 80 页)