单分散聚甲基硅氧烷微球的制备研究

欧阳昌伟 王 翔 杨 军 黄显扬

(贵州正业龙腾新材料开发有限公司,贵阳 550005)

摘 要 采用沉淀聚合方法以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为原料,制备微米级聚甲基硅氧烷微球,其粒径呈单分散性分布。研究了反应体系中油水质量比(MTMS与去离子水质量比)、反应温度、搅拌频率、催化溶液 pH 等对聚甲基硅氧烷微球粒径及其分布的影响。结果表明:随着油水质量比和搅拌频率的提高,聚甲基硅氧烷微球粒径增加,粒径分布变宽;而反应温度的提高和催化溶液 pH 的增加使聚甲基硅氧烷微球粒径变小,粒径分布变窄。

关键词 聚甲基硅氧烷微球,沉淀聚合,单分散性

Preparation of monodisperse polymethylsiloxane microsphere

OuYang Changwei Wang Xiang Yang Jun Huang Xianyang

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

Abstract Polymethylsiloxane microspheres were prepared by the precipitate polymerization method from methyltrimethoxy silane (MTMS). The microsphere size was monodisperse distribution. Effects of the reaction parametes,such as the ratio of oil to water,the reaction temperature,the stirring speed and the pH value of the catalytic solution on microsphere size and distribution were investigated. The results indicated that the increaing of O/W ratio and stirring speed to make the microsphere size increase. With the increaing of reaction temperature and pH value of the catalytic solution,the microsphere size was decreased.

Key words polymethylsiloxane microsphere,precipitate polymerization,monodispersity

球形硅树脂微粉是一类真球形、粒径分布非常窄的固体粉末,其化学结构为不溶、不熔的三官能基致密交联的固化树脂。球形硅微粉具有密度小、耐热、润滑、疏水等有机硅材料的优良特性,可用作橡胶、塑料、涂料、化妆品的改性添加剂及液晶面板的装配材料等[1]。

聚硅氧烷微球的制备方法主要为水解缩聚法,在烷氧基硅烷及其部分水解产物的界面上发生水解和缩聚反应,从而得到产品微球[2]。也常利用性质不同的 2 种或多种单体进行共聚反应,聚合后不同聚合物分相富集于微球的不同部位,带有功能基团的亲水性聚合物易分布在微球表面,从而使其表面功能化,目前研究较多的取代基团有甲基、苯基和氨基[3]。随着研究的深入及实际应用要求的提高,对窄粒径分布聚硅氧烷微球的需求日益增多。近年来,单分散聚硅氧烷微球成为研究热点之一[4]。

本研究以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为原料,采用沉淀聚合方法制备出不同粒径的单分散聚甲基硅氧烷微球,考察了反应体系中油水质量比(MTMS与去离子水的质量比)、反应温度、搅拌频率、催化溶液 pH 等对聚甲基硅氧烷微球粒径及其分布的影响,并对其形貌和微观结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

MTMS,工业品,新安化工集团股份有限公司;氢氧化钠(NaOH),工业品,新疆中泰化学股份有限公司;去离子水,自制。

扫描电子显微镜(SEM,3700N 型),日本 Hitachi 公司;激光粒度仪(LS-POP(9)型),珠海欧美克公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700 型),美国 Thermofisher 公司。

1.2 聚甲基硅氧烷微球的制备

称取 1g NaOH、200g 去离子水加入三口烧瓶中搅拌 15min 使其充分溶解,混合溶液温度为 25℃,pH=12.5。称取 4.5g MTMS 加入盛有混合溶液的三口烧瓶,在搅拌频率 23Hz 下搅拌 5min 形成初始粒子溶液,再加入 16.5g MTMS,使初始粒

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,工程师,研究方向为功能材料。

子长大，得到平均粒径为 2.15μm 的单分散聚甲基硅氧烷微球，微球变动系数为 6.9%。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜对制备的聚甲基硅氧烷微球样品的形貌进行观察，放大倍数为 1000 倍。聚甲基硅氧烷微球用去离子水稀释后，采用激光粒度仪测试其平均粒径和粒径分布。采用傅里叶变换红外光谱仪分析样品(KBr 压片)的结构，测试条件：波长 400～4000cm^{-1}，温度 22℃，相对湿度为 50%。

2 结果与讨论

2.1 油水质量比对聚甲基硅氧烷微球粒径及其分布的影响

保持反应温度、搅拌频率、催化溶液 pH 不变，在油水质量比为 1∶7～1∶12 条件下，考察油水质量比对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及其分布的影响，结果如表 1 所示。由表可知：油水质量比对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及粒径分布的影响符合沉淀聚合的一般规律；随着油水质量比的增加，微球平均粒径增大，粒径分布变宽。

表 1 油水质量比对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及其分布的影响

样品编号	油水质量比	平均粒径/μm	粒径分布/μm
HW-1	1∶7	3.50	3.1～3.9
HW-2	1∶8	2.85	2.5～3.2
HW-3	1∶9	2.40	2.2～2.6
HW-4	1∶10	2.15	2.0～2.3
HW-5	1∶11	1.80	1.6～1.9
HW-6	1∶12	1.10	1.0～1.2

图 1 为油水质量比不同的聚甲基硅氧烷微球样品的 SEM 图。由图看出，制备的微球样品 HW-1、HW-3、HW-5 粒径均匀。

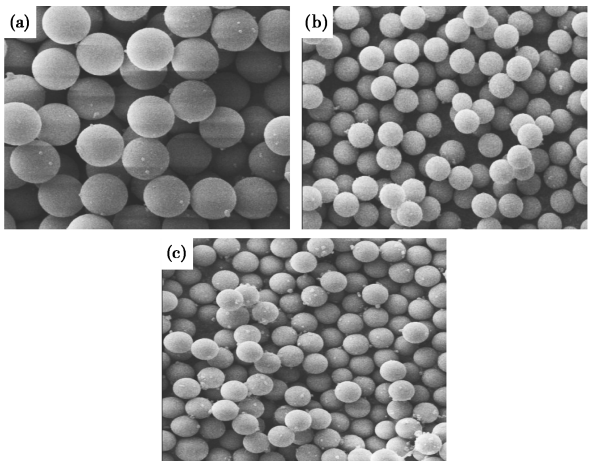

图 1 油水质量比不同的聚甲基硅氧烷微球样品的 SEM 图

[(a)HW-1；(b)HW-3；(c)HW-5]

图 2 为油水质量比为 1∶8时制备的聚甲基硅氧烷微球样品 HW-2 的粒径分布图。由图看出，HW-2 样品的粒径呈单分散性分布。

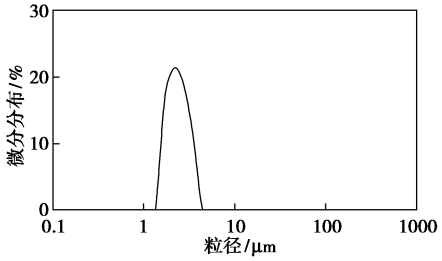

图 2 聚甲基硅氧烷微球样品 HW-2 的粒径分布图

2.2 搅拌频率对聚甲基硅氧烷微球粒径及其分布的影响

保持油水质量比、反应温度、催化溶液 pH 不变，在搅拌频率为 15～30Hz 条件下，考察了搅拌频率对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及及其分布的影响(见表 2)。由表可知，随着搅拌频率的提高，聚甲基硅氧烷微球样品平均粒径变大，粒径分布变宽。

表 2 搅拌频率对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及其分布的影响

样品编号	搅拌频率/Hz	平均粒径/μm	粒径分布/μm
HS-1	15	1.55	1.3～1.8
HS-2	20	2.30	2.0～2.6
HS-3	25	3.20	2.8～3.6
HS-4	30	4.00	3.4～4.6

2.3 反应温度对聚甲基硅氧烷微球粒径及其分布的影响

保持油水质量比、搅拌频率、催化溶液 pH 不变，在反应温度 15～35℃条件下，考察了反应温度对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及其分布的影响(见表 3)。由表看出：随着反应温度的提高，聚甲基硅氧烷微球样品平均粒径变小，粒径分布变窄。原因可能是：聚甲基硅氧烷微球形成过程中，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

表 3 反应温度对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及其分布的影响

样品编号	反应温度/℃	平均粒径/μm	粒径分布/μm
HQ-1	15	2.8	2.1～3.1
HQ-2	20	2.1	1.5～2.7
HQ-3	25	1.8	1.3～2.3
HQ-4	30	1.5	1.2～1.8
HQ-5	35	1.4	1.2～1.6

取溶液中的硅醇不断生长,最后形成微球。微球形成过程中同时存在核生成和核生长过程,这 2 个过程相互竞争,要在竞争中占优势取决于反应条件,提高反应温度有利于核生成占优势,因此使得微球平均粒径变小[5]。

2.4　催化溶液 pH 对聚甲基硅氧烷微球粒径及其分布的影响

保持油水质量比、反应温度、搅拌频率不变,在催化溶液 pH=9～12 条件下,考察了催化溶液 pH 对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及其分布的影响(见表 4)。由表可知:随着催化溶液 pH 的提高,聚甲基硅氧烷微球样品平均粒径变小,粒径分布变窄。

表 4　催化溶液 pH 对聚甲基硅氧烷微球样品粒径及其分布的影响

样品编号	pH	平均粒径大小/μm	粒径分布/μm
HP-1	9	3.70	3.1～4.3
HP-2	10	2.85	2.4～3.3
HP-3	11	2.10	1.7～2.5
HP-4	12	1.50	1.2～1.8

2.5　FT-IR 分析

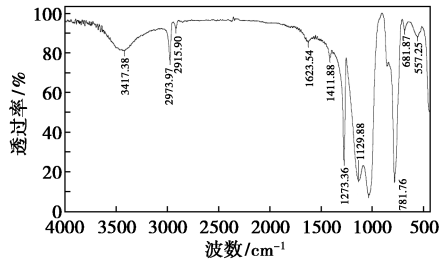

图 3　聚甲基硅氧烷微球样品 HW-4 的 FT-IR 谱图

图 3 为聚甲基硅氧烷微球样品 HW-4 的 FT-IR 谱图。由图看出:3417.38cm^{-1} 附近可能是—OH 的特征吸收峰;2973.97cm^{-1}、2915.90cm^{-1} 附近可能是脂肪链中 C—H 的特征吸收峰;1273.36cm^{-1} 附近可能是—CH_3 对称变角振动的特征吸收峰;1129.88cm^{-1} 附近可能是 Si—O—Si 不对称伸缩振动引起的特征吸收峰;781.76cm^{-1} 附近可能是 Si—CH_3 伸缩振动引起的特征吸收峰。从上述分析可知,成功制备出聚甲基硅氧烷微球[6]。

3　结论

采用沉淀聚合方法,以 MTMS 和去离子水为原料,通过控制油水质量比、反应温度、搅拌频率、催化溶液 pH 等制备出单分散性分布的聚甲基硅氧烷微球,其变动系数为 6.9%。通过实验验证了随着油水质量比由 1∶7增加至 1∶12,搅拌频率由 15Hz 提高到 30Hz,聚甲基硅氧烷微球平均粒径增加,粒径分布变宽;反应温度由 15℃提高到 35℃,催化溶液 pH 由 9 增加到 12 时,聚甲基硅氧烷微球平均变小,粒径分布变窄。

参考文献

[1] 黄文润.硅烷偶联剂及硅树脂[M].成都:四川出版集团四川科学技术出版社,2010:221-222.
[2] 江洁,杨爽,张雁秋.纳米 TiO_2 光催化技术在废水处理中问题的探讨[J].工业安全与环保,2005,31(10):17-19.
[3] 王江波,梁镭,房江华,等.聚乙烯基硅氧烷功能微球的制备研究[J].化工新型材料,2010,38(3):93-95.
[4] 何宇,刘佩,黄洁涛.单分散功能化聚硅氧烷微球的制备及其应用[J].广州化学,2016,41(6):50-53.
[5] 马文石,张冬桥,段宇,等.不同有机官能团聚硅氧烷微球的制备与表征[J].功能材料,2012,18(43):2568-2572.
[6] 马文石,张冬桥,段宇,等.单分散聚硅氧烷微球的制备表征及作为光散射剂的应用[J].高分子材料科学与工程,2012,28(8):129-132.

收稿日期:2018-04-10
修稿日期:2019-05-01

(上接第 98 页)

[7] 何东保,毅石,梁红波,等.壳聚糖-海藻酸钠协同相互作用及其凝胶化的研究[J].武汉大学学报理学版,2002,48(2):193-196.
[8] 张鸿鑫,鲁路,李立华,等.海藻酸动态共价交联水凝胶的制备及其自愈合性能[J].高分子学报,2016(3):368-374.
[9] 韩雪,曹蒋永荃,周江玲,等.基于壳聚糖的 pH 响应双重药物释放系统研究[J].高分子学报,2015(12):1471-1476.
[10] 刘燕君,王娇娜,李从举.基于静电纺丝技术的 PET/PVA 复合超滤膜制备条件的探索[J].高分子学报,2013(9):1137-1142.
[11] Ma H, Burger C, Hsiao B S, et al. Ultrafine polysaccharide nanofibrous membranes for water purification[J]. Biomacromolecules,2011,12(4):970-976.
[12] Navarro R R, Tatsumi K. Enhancement of phosphonomethylated PEI-Cu^{2+} complex flocculation by Ca^{2+} ions: a new approach for heavy metal removal from aqueous solutions[J]. Separation Science & Technology,2007,37(1):203-216.
[13] Park H G, Kim T W, Chae M Y, et al. Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics[J]. Process Biochemistry,2007,42(10):1371-1377.
[14] Cao M, Wang J, Wang Y. Surface patterns induced by Cu^{2+} ions on BPEI/PAA layer-by-layer assembly[J]. Langmuir,2007,23(6):3142-3149.
[15] Kiselev V F. Electronic phenomena in adsorption and catalysis on semiconductors and dielectrics: Springer-Verlag;1987.
[16] Pyykkö P, Atsumi M. Molecular single-bond covalent radii for elements 1-118[J]. Chemistry,2009,15(1):186-197.

收稿日期:2018-03-16
修稿日期:2018-05-18