



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104014287 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201410261388. 0

(22) 申请日 2014. 06. 12

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路
193 号

(72) 发明人 吕建平 刘姣姣 周凯军 李嵩

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有
限责任公司 34101

代理人 乔恒婷

(51) Int. Cl.

B01J 13/14 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种热膨胀型发泡微球及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种热膨胀型发泡微球及其制备方法，所述热膨胀型发泡微球由外到内依次由外层壳、内层壳和囊芯组成；所述外层壳为明胶改性低交联度氨基树脂；所述内层壳为支化结构聚氨酯/烯属可聚单体；所述囊芯为低沸点脂肪族烷烃；所述囊芯、内层壳和外层壳之间的质量比为 100:125-330:1-15。所述热膨胀型发泡微球制备包括内层壳预聚物的制备、外层壳预聚物的制备、外层壳的制备及内层壳的制备各单元过程。本发明的热膨胀型发泡微球粒径均匀，与基材的附着强度好，可以降低发泡温度，减少能耗，避免温度对耐热性差基材的影响。

1. 一种热膨胀型发泡微球,其特征在于:所述热膨胀型发泡微球由外到内依次由外层壳、内层壳和囊芯组成;所述外层壳为明胶改性低交联度氨基树脂;所述内层壳为文化结构聚氨酯/烯属可聚单体;所述囊芯为低沸点脂肪族烷烃;所述囊芯、内层壳和外层壳之间的质量比为 100:125-330:1-15。

2. 根据权利要求 1 所述的热膨胀型发泡微球,其特征在于:所述热膨胀型发泡微球的粒径为 3-20 μm 。

3. 一种权利要求 1 所述的热膨胀型发泡微球的制备方法,包括内层壳预聚物的制备、外层壳预聚物的制备、外层壳的制备及内层壳的制备各单元过程,其特征在于:

所述内层壳预聚物的制备是首先将聚合物多元醇在 95-110℃真空脱水 1-2h,然后降温至 50℃,加入多异氰酸酯,升温至 70℃保温反应 2h,随后加入催化剂,于 70℃保温反应 40min;反应液降温至 60℃,加入含羟基的丙烯酸酯类单体、文化剂、烯属可聚单体和发泡剂,于 60℃反应 2h,反应结束后降至室温,得到双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液;其中聚合物多元醇、多异氰酸酯、文化剂与含羟基的丙烯酸酯类单体的摩尔比为 (0.8-1.1):(2.8-3.2):(0.3-0.5):(1.5-1.8),催化剂的质量为聚合物多元醇、多异氰酸酯、文化剂与含羟基的丙烯酸酯类单体的总质量的 0.01-0.4%,发泡剂的质量为聚合物多元醇、多异氰酸酯、文化剂、含羟基的丙烯酸酯类单体与烯属可聚单体的总质量的 30-80%,聚合物多元醇、多异氰酸酯、文化剂与含羟基的丙烯酸酯类单体的总质量与烯属可聚单体的质量比为 0.25-1:1;

所述外层壳预聚物的制备是将氨基树脂类物质、甲醛类物质和水混合均匀,水的质量是氨基树脂类物质质量的 7-14 倍,用碱液调 pH 值 7-10,升温至 60-90℃反应至反应液澄清后加入明胶和明胶质量 6-12 倍的水,保温反应 20-40min,反应结束后降至室温,得到明胶改性氨基树脂预聚物;氨基树脂类物质的质量为发泡剂质量的 1-10%,甲醛类物质的质量为氨基树脂类物质质量的 10-40%,明胶的质量占氨基树脂类物质质量的 3-16%;

所述外层壳的制备是将引发剂、双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和分散剂加入水中进行均质乳化,随后加入明胶改性氨基树脂预聚物,得到发泡剂乳化液;向所述发泡剂乳化液中加酸式调节剂调 pH 值 4-6,于 20-25℃反应 2-4h,得到明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液;引发剂的质量为双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液质量的 0.1-3%,双键封端文化结构聚氨酯混合物的质量、明胶改性氨基树脂预聚物的质量与发泡剂的质量之比为 (125-330):(1-15):100;

所述内层壳的制备是将所昏述明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液升温至 50-80℃反应 5-24h,文化结构聚氨酯/烯属可聚单体内层壳形成,即得到热膨胀型发泡微球。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:

内层壳预聚物的制备过程中,所述聚合物多元醇选自聚四氢呋喃醚类多元醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸酯二元醇、聚氧化丙烯二元醇中的一种或几种,所述聚合物多元醇的数均分子量为 600-4000;

所述多异氰酸酯选自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异弗尔酮二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯中的一种或几种;

所述催化剂为有机叔胺类催化剂或有机锡类催化剂,所述有机叔胺类催化剂选自三

亚乙基二胺、三乙胺、四甲基丁二胺或三乙醇胺，所述有机锡类催化剂选自二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡或二烯酸二丁基锡；

所述含羟基的丙烯酸酯类单体为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸羟丙酯；

所述交化剂为三羟甲基丙烷、季戊四醇或丙三醇；

所述发泡剂为 C₅—C₁₂ 直链或支链饱和烃类化合物；

所述烯属可聚单体选自腈类单体、丙烯酸类单体、丙烯酸酯类单体、丙烯酰胺类单体中的一种或几种。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：

所述烯属可聚单体按质量百分比构成为：腈类单体 20—80%，丙烯酸类单体 0—10%，丙烯酸酯类单体 20—60%，丙烯酰胺类单体 0—10%；

所述腈类单体为丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈；

所述丙烯酸类单体为丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸；

所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、醋酸乙烯酯中的一种或几种；

所述丙烯酰胺类单体为 N,N—二甲基丙烯酰胺。

6. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：

所述聚合物多元醇的数均分子量为 1000—2000；

所述发泡剂为 C₅—C₈ 直链或支链饱和烃类化合物。

7. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于：

外层壳预聚物的制备过程中，所述氨基树脂类物质选自三聚氰胺、尿素、双氰胺中的一种或几种；所述甲醛类物质选自甲醛或多聚甲醛；

所述碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化钙溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液或三乙醇胺中的一种或几种。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于：

所述氨基树脂类物质为三聚氰胺；

所述碱液为碳酸氢钠溶液。

9. 根据权利要求 3 所述制备方法，其特征在于：

外层壳的制备过程中，所述引发剂为偶氮类引发剂；所述分散剂为水溶性有机聚合物或无机颗粒；所述水溶性有机聚合物选自聚乙烯吡咯烷酮、阿拉伯胶、淀粉、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、硅溶胶、羧基甲基纤维素、甲基纤维素或琼脂胶，所述无机颗粒选自镁盐、钙盐、铁盐、钡盐、镍盐、锰盐、锌盐或二氧化硅；所述酸式调节剂选自盐酸、硝酸、硫酸、甲酸、醋酸或氯化铵中的一种或几种。

10. 根据权利要求 9 所述制备方法，其特征在于：

所述引发剂为偶氮二异丁腈；

所述酸式调节剂为盐酸或醋酸。

一种热膨胀型发泡微球及其制备方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种发泡微球及其制备方法,具体地说是一种热膨胀型发泡微球及其制备方法。

二、背景技术

[0002] 热膨胀型发泡微球是一种主要以热塑性聚合物为壳和以发泡剂为核所构成的具有核壳结构的微球体,发泡剂的沸点低于热塑性聚合物的玻璃化转变温度。加热时,发泡剂气化而增加内压,同时热塑性聚合物软化,从而导致微球膨胀。热膨胀型发泡微球开始膨胀的温度称为 $T_{\text{开始}}$,达到最大膨胀时的温度称为 $T_{\text{最大}}$ 。

[0003] 热膨胀型发泡微球可用于涂料、纺织、塑料加工、粘合剂、密封圈、合成革、保温、轻量化材料等领域。可以找到不同的热膨胀型微球及其制备的详细描述。

[0004] US 20110123807 提出一种具有核壳结构的热膨胀型发泡微球的制备方法,以发泡剂为核,以热塑性树脂和在交联位点之间具有的数均分子量大于 500 的长链交联剂为壳。该方法可以增加单体和发泡剂混合物的粘度,制备出具有均匀直径的热膨胀型微球。但丙烯酸酯类长链交联剂的加入,增加了壳层聚合物分子链中的交联密度,提高壳层的力学强度,但同时也缩小了稳泡温度范围。

[0005] US 7931967B2 在可聚合有机硅化合物的存在下用悬浮聚合法制备出一种热膨胀型微球,壳层组成包括可聚合单体共聚物与有机硅化合物,通过壳层表面有机硅官能团对无机粒子的附着力,在微球表面通过化学键附着一定量的无机粒子,避免发泡微球粒子在制备过程及发泡过程中产生的团聚问题。但使用可聚合有机硅化合物增加了原料成本,影响丙烯酸酯单体的聚合反应,微球表面键合的无机粒子影响微球的纯度。

三、发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种热膨胀型发泡微球及其制备方法,通过明胶改性低交联度氨基树脂外层壳,解决热引发聚合过程中分散相液滴之间的粘连,制得包覆率高、粒径分布窄的发泡微球;通过文化结构聚氨酯,提高分散相液滴的粘度,提高分散体系稳定性;以文化结构聚氨酯 / 烯属可聚单体形成内层壳,制得具有低的 $T_{\text{开始}}$ 的热膨胀型微球,提高壁材的弹性和力学性能,制得比丙烯酸酯壳层发泡和稳泡性能更好,与基材有良好相容性的热膨胀型发泡微球。

[0007] 本发明制备的热膨胀型发泡微球是以更低沸点的脂肪族烷烃发泡剂为囊芯,在室温下先以明胶改性低交联度氨基树脂进行预包裹定型形成外壳层,文化结构聚氨酯 / 烯属可聚单体在囊芯内通过升温引发共聚形成耐热气密性好膨胀率高的内层壳,降低 $T_{\text{开始}}$,应用于耐热温度低的基材发泡。在加热发泡过程中,低强度氨基树脂外层壳首先破囊,接着聚氨酯 / 烯属可聚单体内层壳受热软化,在发泡剂的气化内压下迅速膨胀。

[0008] 本发明热膨胀型发泡微球由外到内依次由外层壳、内层壳和囊芯组成;所述外层壳为明胶改性低交联度氨基树脂;所述内层壳为文化结构聚氨酯 / 烯属可聚单体;所述囊

芯为低沸点脂肪族烷烃；所述囊芯、内层壳和外层壳之间的质量比为 100:125-330:1-15。

[0009] 所述热膨胀型发泡微球的粒径为 3-20 μm 。

[0010] 本发明热膨胀型发泡微球的制备方法，包括内层壳预聚物的制备、外层壳预聚物的制备、外层壳的制备及内层壳的制备各单元过程：

[0011] 所述内层壳预聚物的制备是首先将聚合物多元醇在 95-110℃真空脱水 1-2h，然后降温至 50℃，加入多异氰酸酯，升温至 70℃保温反应 2h，随后加入催化剂，于 70℃保温反应 40min；反应液降温至 60℃，加入含羟基的丙烯酸酯类单体、文化剂、烯属可聚单体和发泡剂，于 60℃反应 2h，反应结束后降至室温，得到双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液；其中聚合物多元醇、多异氰酸酯、文化剂与含羟基的丙烯酸酯类单体的摩尔比为 (0.8-1.1) : (2.8-3.2) : (0.3-0.5) : (1.5-1.8)，催化剂的质量为聚合物多元醇、多异氰酸酯、文化剂与含羟基的丙烯酸酯类单体的总质量的 0.01-0.4%，发泡剂的质量为聚合物多元醇、多异氰酸酯、文化剂、含羟基的丙烯酸酯类单体与烯属可聚单体的总质量的 30-80%，聚合物多元醇、多异氰酸酯、文化剂与含羟基的丙烯酸酯类单体的总质量与烯属可聚单体的质量比为 0.25-1 : 1；

[0012] 所述外层壳预聚物的制备是将氨基树脂类物质、甲醛类物质和水混合均匀，水的质量是氨基树脂类物质质量的 7-14 倍，用碱液调 pH 值 7-10，升温至 60-90℃反应至反应液澄清后加入明胶和明胶质量 6-12 倍的水，保温反应 20-40min，反应结束后降至室温，得到明胶改性氨基树脂预聚物；氨基树脂类物质的质量为发泡剂质量的 1-10%；甲醛类物质的质量为氨基树脂类物质质量的 10-40%；明胶的质量占氨基树脂类物质质量的 3-16%，优选 5-10%；

[0013] 所述外层壳的制备是将引发剂、双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和分散剂加入水中进行均质乳化，水的质量为双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和分散剂质量之和的 3-10 倍，随后加入明胶改性氨基树脂预聚物，得到发泡剂乳化液；向所述发泡剂乳化液中加酸式调节剂调 pH 值 4-6，于 20-25℃反应 2-4h，得到明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液；引发剂的质量为双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液质量的 0.1-3%，双键封端文化结构聚氨酯混合物的质量、明胶改性氨基树脂预聚物的质量与发泡剂的质量之比为 (125-330) : (1-15) : 100；

[0014] 所述内层壳的制备是将所说明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液升温至 50-80℃反应 5-24h，文化结构聚氨酯 / 烯属可聚单体内层壳形成，即得到热膨胀型发泡微球。

[0015] 内层壳预聚物的制备过程中，所述聚合物多元醇选自聚四氢呋喃醚类多元醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸酯二元醇、聚氧化丙烯二元醇中的一种或几种，所述聚合物多元醇的数均分子量为 600-4000；

[0016] 所述多异氰酸酯选自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异弗尔酮二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯中的一种或几种；

[0017] 所述催化剂为有机叔胺类催化剂或有机锡类催化剂，所述有机叔胺类催化剂选自三亚乙基二胺、三乙胺、四甲基丁二胺或三乙醇胺，所述有机锡类催化剂选自二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡或二烯酸二丁基锡；

[0018] 所述含羟基的丙烯酸酯类单体为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙

酯或甲基丙烯酸羟丙酯；

[0019] 所述文化剂为三羟甲基丙烷、季戊四醇或丙三醇；

[0020] 所述发泡剂为 C₅–C₁₂ 直链或支链饱和烃类化合物；

[0021] 所述烯属可聚单体选自腈类单体、丙烯酸类单体、丙烯酸酯类单体、丙烯酰胺类单体中的一种或几种。

[0022] 所述烯属可聚单体按质量百分比构成为：腈类单体 20–80%，丙烯酸类单体 0–10%，丙烯酸酯类单体 20–60%，丙烯酰胺类单体 0–10%；

[0023] 所述腈类单体为丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈；

[0024] 所述丙烯酸类单体为丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸；

[0025] 所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、醋酸乙烯酯中的一种或几种；

[0026] 所述丙烯酰胺类单体为 N,N- 二甲基丙烯酰胺。

[0027] 所述聚合物多元醇的数均分子量为 1000–2000；

[0028] 所述发泡剂为 C₅–C₈ 直链或支链饱和烃类化合物，优选为异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷或异辛烷。

[0029] 外层壳预聚物的制备过程中，所述氨基树脂类物质选自三聚氰胺、尿素、双氰胺中的一种或几种；所述甲醛类物质选自甲醛或多聚甲醛；

[0030] 所述碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化钙溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液或三乙醇胺中的一种或几种。

[0031] 所述氨基树脂类物质为三聚氰胺；

[0032] 所述碱液为碳酸氢钠溶液。

[0033] 外层壳的制备过程中，所述引发剂为偶氮类引发剂；所述分散剂为水溶性有机聚合物或无机颗粒；所述水溶性有机聚合物选自聚乙烯吡咯烷酮、阿拉伯胶、淀粉、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、硅溶胶、羧基甲基纤维素、甲基纤维素或琼脂胶，所述无机颗粒选自镁盐、钙盐、铁盐、钡盐、镍盐、锰盐、锌盐或二氧化硅；所述酸式调节剂选自盐酸、硝酸、硫酸、甲酸、醋酸或氯化铵中的一种或几种。

[0034] 所述引发剂为偶氮二异丁腈；

[0035] 所述酸式调节剂为盐酸或醋酸。

[0036] 本发明采用明胶改性，一方面是为了减少氨基树脂的交联度，降低氨基树脂外层壳的力学强度，不影响内层壳的发泡过程。另一方面明胶上的双键可以与聚氨酯 / 烯属可聚单体发生部分的接枝共聚，引导自由基共聚反应向氨基树脂外层壳方向进行，制得囊芯为发泡剂的微球。

[0037] 本发明中明胶改性氨基树脂预聚物同时起三种作用：在分散过程中，与常规分散剂协效，形成复合分散体系，使分散相液滴粒径分布均匀；明胶与氨基树脂发生缩合反应，可减少氨基树脂的交联度，调控氨基树脂破囊温度和力学强度；当囊芯液滴的文化端双键聚氨酯 / 烯属可聚单体自由基共聚时，明胶上的双键成为接枝交联点，促使囊芯液滴在文化端双键聚氨酯 / 烯属可聚单体共聚向外迁移与发泡剂发生相分离，制得囊芯为发泡剂的核壳结构微球。

[0038] 本发明用氨基树脂进行预包裹,可以包裹固定挥发性大、沸点低的发泡剂,制得具有较低 $T_{\text{开始}}$ 的热膨胀型微球。

[0039] 本发明中双键封端文化结构聚氨酯的合成优选数均分子量为 1000–2000 的聚合物多元醇和分子量为 160–250 的多异氰酸酯,加入文化剂形成文化结构,加入含羟基的丙烯酸酯形成以双键封端的文化结构。由于异氰酸酯结构中含有不饱和键,具有高活性,与聚合物多元醇化合物反应后,分子链两端以异氰酸酯 (—NCO) 基团封端,再与文化剂和含羟基的丙烯酸酯类单体反应,形成双键封端文化结构聚氨酯。本发明中合成双键封端文化结构聚氨酯,可以提高壳层气密性;加入发泡剂和烯属可聚单体作为溶剂,可以降低粘度。

[0040] 本发明通过文化结构聚氨酯增加其在烯属可聚单体和发泡剂体系中的溶解度,比丙烯酸酯类交联剂更能增加分散相液滴的粘度,更有利于在水相中的稳定分散。文化结构聚氨酯可以提高丙烯酸酯类壁材的弹性和力学性能,改善发泡和稳泡性能,制得可低温发泡、与基材相容性更好的热膨胀微球。

[0041] 本发明中含羟基的丙烯酸酯在烯属可聚单体与双键封端文化结构聚氨酯之间起到架桥作用,而聚氨酯具有优良的低温柔韧性和良好的弹性,可以提高内囊壁的弹性和力学性能,在发泡时可以保持较好的膨胀性能。

[0042] 本发明中发泡剂乳化分散在水中进行,水的用量对操作有一定的影响。水量偏小时,乳化不充分,反应过程中会在反应釜表面结壁;水量偏大时,包覆率下降,生产效率低。综合考虑操作及生产效率因素,水的用量为双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和分散剂质量之和的 3–10 倍,优选 4–7 倍。热膨胀型发泡微球的 $T_{\text{开始}}$ 是 70–140°C, $T_{\text{最大}}$ 是 140–220°C。

[0043] 与已有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0044] 1、本发明热膨胀型发泡微球经聚氨酯改性后,壳层韧性、弹性和力学性能得到了改善,发泡和稳泡性能得到改善,稳泡温度范围扩大到 70–80°C;

[0045] 2、氨基树脂外壳层避免了发泡微球粒子在制备过程及发泡过程中产生的团聚问题,本发明热膨胀型发泡微球外观为流动性的粉末状产品,粒径分布在 3–20 μm,更容易在高分子材料中均匀分散,微球与基材的相容性得到改善;

[0046] 3、本发明热膨胀型发泡微球具有低的 $T_{\text{开始}}$,达到 70°C,可应用于涂料、纺织、塑料加工、粘合剂、密封圈、合成革、保温、轻量化材料等,避免高温对基材的不利影响并减少发泡过程的能耗。

四、具体实施方式

[0047] 下面结合实施例对本发明作进一步描述。

[0048] 实施例所用主要原料如下:

[0049] 聚合物多元醇:聚醚多元醇化合物即聚氧化丙烯二元醇 (PPG),工业品,江苏钟山石化厂生产;

[0050] 多异氰酸酯:甲苯二异氰酸 (TDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI),工业品,德国拜耳公司生产;

[0051] 催化剂:二月桂酸二丁基锡 (DBTDL),化学纯,天津市化学试剂一厂生产;

[0052] 含羟基的丙烯酸酯类单体:丙烯酸羟乙酯 (HEA),工业品,北京东方化工生产;

[0053] 文化剂:三羟甲基丙烷 (TMP),工业品,德国 BASF 公司生产;

[0054] 烯属可聚单体 : 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 丙烯酸丁酯 (BA), 丙烯酸乙酯 (EA), 丙烯晴 (AN), 甲基丙烯腈 (MAN), 丙烯酸 (AA), 甲基丙烯酸 - β - 羟丙酯 (HPMA), 甲基丙烯酸 - β - 羟乙酯 (HEMA), 均为工业品, 北京东方化工生产 (国药集团化学试剂公司生产) ;

[0055] 发泡剂 : 正己烷、异戊烷, 工业品, 国药集团化学试剂公司生产 ;

[0056] 氨基树脂类物质 : 三聚氰胺, 工业品, 广州市中业化工有限公司生产 ;

[0057] 醛类物质 : 质量浓度为 37% 的甲醛水溶液, 工业品, 国药集团化学试剂公司生产 ;

[0058] 明胶, 工业品, 东莞市新成明胶有限公司生产 ;

[0059] 引发剂 : 偶氮二异丁腈 (AIBN), 上海永正化工有限公司生产 ;

[0060] 分散剂 : 二氧化硅 (SiO_2), 工业品, 上海晶炼新材料有限公司 ; 聚乙烯比咯烷酮 (PVP), 工业品, 上海里特化工科技有限公司生产 ; 阿拉伯胶, 工业品, 上海双盛化工有限公司生产。

[0061] 实施例 1 :

[0062] 1、内层壳预聚物的制备 : 向 250ml 三口烧瓶内加入 15.2g PPG (数均分子量 1000), 在 100°C 真空脱水 1h ; 降温至 50°C, 加入 4.0g TDI, 升温至 70°C, 保温反应 2h, 随后加入催化剂 0.01g DBTDL, 于 70°C 保温反应 40min ; 反应液降温至 60°C, 加入 3.0g HEA、0.12g TMP、39.0g AN、11.0g MAN、24.0g MMA、7.2g BA 和 40.0g 正己烷, 于 60°C 反应 2h, 得到双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液, 降至室温备用 ;

[0063] 2、外层壳预聚物的制备 : 向装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的 250ml 三口烧瓶内加入 3.2g 三聚氰胺、2.6g 质量浓度 37% 的甲醛水溶液和 38g 水, 用质量浓度 5% 的碳酸氢钠溶液调 pH 值 8.0, 升温至 78°C 反应至反应液澄清后加入 0.26g 明胶和 2g 水, 保温反应 0.5h, 得到明胶改性氨基树脂预聚物, 降至室温备用 ;

[0064] 3、外层壳的制备 : 在 1000ml 烧杯中依次加入步骤 1 制得的双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和引发剂 0.6g AIBN, 溶解后加入 640g 水、11.2g 二氧化硅和 2.4g PVP, 开启均质乳化剂机 (ESR, 上海标本模型厂), 室温下乳化分散 20min 后加入步骤 2 制得的明胶改性氨基树脂预聚物, 制得发泡剂乳化液 ; 将所述发泡剂乳化液加入到装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的 1000ml 三口烧瓶中, 在室温下加入醋酸, 调 pH 值 4-6, 反应 3h, 得到明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液 ;

[0065] 4、内层壳的制备 : 将步骤 3 制得的明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液升温至 60°C 反应 18h, 反应结束后冷却至室温, 过滤, 洗涤, 30-40°C 干燥 24h, 制得粒径分布窄的粉末状热膨胀型发泡微球。

[0066] 实施例 2 :

[0067] 1、内层壳预聚物的制备 : 向 250ml 三口烧瓶内加入 12.4g PPG (数均分子量 1000), 在 100°C 真空脱水 1h ; 降温至 50°C, 加入 3.2g HDI, 升温至 70°C, 保温反应 2h ; 随后加入催化剂 0.01g DBTDL, 保温反应 40min ; 降温至 60°C, 加入 2.4g HEA、0.10g TMP、39.6g AN、8.8g MAN、17.4g MMA、4.4g BA 和 1.5g DMAA 和 36.0g 正己烷, 反应 2h, 得到双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液, 降至室温备用 ;

[0068] 2、外层壳预聚物的制备 : 向装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的 250ml 三口烧瓶内加入 3.2g 三聚氰胺、2.6g 质量浓度 37% 的甲醛水溶液和 38g 水, 用质量浓度 5% 的碳酸氢钠溶液调 pH 值 8.0, 升温至 78°C 反应至反应液澄清后加入 0.26g 明胶和 2g 水, 保温反应

0.5h, 得到明胶改性氨基树脂预聚物, 降至室温备用;

[0069] 3、外层壳的制备: 在1000ml烧杯中依次加入步骤1制得的双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和引发剂0.6g AIBN, 溶解后加入620g水、10.8g二氧化硅和2.2g PVP, 开启均质乳化剂机(ESR, 上海标本模型厂), 室温下乳化分散20min后加入步骤2制得的明胶改性氨基树脂预聚物, 制得发泡剂乳化液, 将所述发泡剂乳化液加入到装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的1000ml三口烧瓶中, 在室温下加入醋酸, 调pH值4-6, 反应3h, 得到明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液;

[0070] 4、内层壳的制备: 将步骤3制得的明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液升温至60℃反应18h, 反应结束后冷却至室温, 过滤, 洗涤, 30-40℃干燥24h, 制得粒径分布窄的粉末状热膨胀型发泡微球。

[0071] 实施例3:

[0072] 1、内层壳预聚物的制备: 向250ml三口烧瓶内加入15.2g PPG(数均分子量1000), 在100℃真空脱水1h; 降温至50℃, 加入4.0g TDI, 升温至70℃, 保温反应2h; 随后加入催化剂0.01g DBTDL, 保温反应40min; 降温至60℃, 加入3.0g HEA、0.12g TMP、39.0g AN、11.0g MAN、24.0g MMA、7.2g BA和40.0g 正己烷, 反应2h, 得到双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液, 降至室温备用;

[0073] 2、外层壳预聚物的制备: 向装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的250ml三口烧瓶内加入3.2g 三聚氰胺、2.6g 质量浓度37%的甲醛水溶液和38g水, 用质量浓度5%的碳酸氢钠溶液调pH值8.0, 升温至78℃反应至反应液澄清后加入0.26g 明胶和2g水, 保温反应0.5h, 得到明胶改性氨基树脂预聚物, 降至室温备用;

[0074] 3、外层壳的制备: 在1000ml烧杯中依次加入步骤1制备的双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和引发剂0.6g AIBN, 溶解后加入640g水和1.0g阿拉伯胶, 开启均质乳化剂机(ESR, 上海标本模型厂), 室温下乳化分散20min后加入步骤2制得的明胶改性氨基树脂预聚物, 制得发泡剂乳化液, 将所述发泡剂乳化液加入到装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的1000ml三口烧瓶中, 在室温下加入醋酸, 调pH值4-6, 反应3h, 得到明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液;

[0075] 4、内层壳的制备: 将步骤3制得的明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液升温至60℃反应18h, 反应结束后冷却至室温, 过滤, 洗涤, 30-40℃干燥24h, 制得粒径分布窄的粉末状热膨胀型发泡微球。

[0076] 实施例4:

[0077] 1、内层壳预聚物的制备: 向250ml三口烧瓶内加入15.2g PPG(数均分子量1000), 在100℃真空脱水1h; 降温至50℃, 加入4.0g TDI, 升温至70℃, 保温反应2h; 随后加入催化剂0.01g DBTDL, 保温反应40min; 降温至60℃, 加入3.0g HEA、0.12g TMP、39.0g AN、11.0g MAN、24.0g MMA和7.2g BA, 保温反应2h, 降至室温, 加入40.0g 异戊烷, 得到双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液, 备用;

[0078] 2、外层壳预聚物的制备: 向装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的250ml三口烧瓶内加入3.2g 三聚氰胺、2.6g 质量浓度37%的甲醛水溶液和38g水, 用质量浓度5%的碳酸氢钠溶液调pH值8.0, 升温至78℃反应至反应液澄清后加入0.26g 明胶和2g水, 保温反应0.5h, 得到明胶改性氨基树脂预聚物溶液, 降至室温备用;

[0079] 3、外层壳的制备：在1000ml烧杯中依次加入步骤1制得的双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和引发剂0.6g AIBN，溶解后加入640g水、11.2g二氧化硅和2.4g PVP，开启均质乳化剂机(ESR，上海标本模型厂)，乳化分散20min后加入步骤2制得的明胶改性氨基树脂预聚物，制得发泡剂乳化液，将所述发泡剂乳化液加入到装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的1000ml三口烧瓶中，在室温下加入醋酸，调pH值4-6，反应3h得到明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液；

[0080] 4、内层壳的制备：将步骤3制得的明胶改性低交联度氨基树脂外层壳的分散液升温至60℃反应18h，反应结束后冷却至室温，过滤，洗涤，30-40℃干燥24h，制得粒径分布窄的粉末状热膨胀型发泡微球。

[0081] 比较例1：

[0082] 1、乳化分散：在1000ml烧杯中加入引发剂0.6g AIBN、39.0g AN、11.0g MAN、24.0g MMA、7.2g BA，将引发剂溶解于单体中，加入640g水、11.2g二氧化硅和2.4g PVP，开启均质乳化剂机(ESR，上海标本模型厂)，加入40.0g正己烷，制得发泡剂乳化液，备用；

[0083] 2、热膨胀型微球热引发聚合制备：将所述发泡剂乳化液加入到装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的1000ml三口烧瓶中升温至60℃反应18h，反应结束后冷却至室温，过滤，洗涤，30-40℃干燥24h，制得热膨胀型发泡微球。

[0084] 比较例2：

[0085] 1、双键封端文化结构聚氨酯合成：向250ml三口烧瓶内加入15.2g PPG(数均分子量1000)，在100℃真空脱水1h；降温至50℃，加入4.0g TDI，升温至70℃，保温反应2h；加入催化剂0.01g DBTDL，保温反应40min；降温至60℃，加入3.0g HEA、0.12g TMP、39.0gAN、11.0g MAN、24.0g MMA、7.2g BA和40.0g正己烷，反应2h，得到双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液，降至室温备用；

[0086] 2、乳化分散：在1000ml烧杯中依次加入双键封端文化结构聚氨酯混合物溶液和引发剂0.6g AIBN，溶解后加入640g水和1.0g阿拉伯胶，开启均质乳化剂机(ESR，上海标本模型厂)，室温下乳化分散20min，制得发泡剂乳化液，备用；

[0087] 3、热膨胀型微球热引发聚合制备：将所述发泡剂乳化液加入到装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的1000ml三口烧瓶中升温至60℃反应18h，反应结束后冷却至室温，过滤，洗涤，30-40℃干燥24h，制得热膨胀型发泡微球。

[0088] 将实施例1,2,3,4与比较例1、2列表比较其性能，结果如下表：

[0089]

性能		实施例				比较例	
		1	2	3	4	1	2*
发泡特性	T开始(℃)	90	91	90	70	110	/
	T最大(℃)	170	171	170	150	150	/
	稳泡温程(℃)	80	80	80	80	40	/
粒径分布	粒径(μm)	3-20	3-20	3-20	3-20	5-120	/

[0090] *比较例2在聚合反应8小时后出现部分团簇结块现象，无法检测其发泡特性与粒

径分布。

[0091] 由实施例 1,2,3,4 与比较例 1 相比,结果显示实施例所得产品具有低的 $T_{\text{开始}}$ 、宽的稳泡温程及窄的粒径分布。