

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101735389 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200910201308. 1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009. 12. 17

CN 1431252 A, 2003. 07. 23, 全文.

(73) 专利权人 华东理工大学

CN 1290906 C, 2006. 12. 20, 全文.

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

US 6147131 A, 2000. 11. 14, 全文.

(72) 发明人 章圣苗 朱芸 陈建定 胡春圃
华晔

CN 1089956 A, 1994. 07. 27, 全文.

审查员 张旭

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006. 01)

C08F 220/54 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08F 120/56 (2006. 01)

C08F 120/54 (2006. 01)

C08F 120/06 (2006. 01)

C08F 2/22 (2006. 01)

C08F 2/44 (2006. 01)

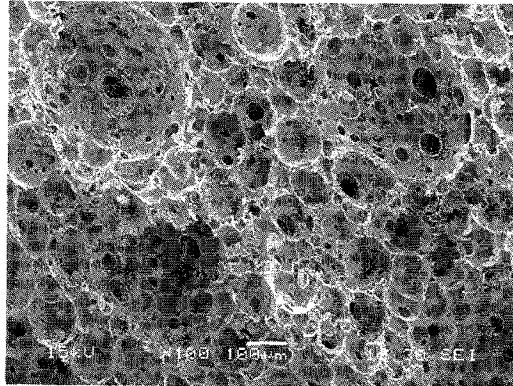
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种制备无皂亲水性聚合物多孔材料的乳液
模板法

(57) 摘要

本发明公开了一种以聚氨酯水分散液来稳定无皂水包油型乳液，并以此乳液为模板聚合获得亲水性聚合物多孔材料的方法。步骤如下：将亲水性单体、亲水性交联剂、电解质、引发剂加入到聚氨酯水分散液中，搅拌溶解，随后再滴加入疏水性有机溶剂，搅拌，形成水包油型乳液。引发乳液中单体反应得到亲水性聚合物多孔材料。本发明的制备方法简单易行，经常规的乳液聚合反应，即可获得无皂亲水性聚合物多孔材料，其密度介于 0.05 ~ 0.2 克每立方厘米之间，大孔孔径在 25 ~ 250 微米之间、开闭孔可调，并可根据聚合模具的形状做成从薄膜到块状的各种形体材料。



1. 一种制备无皂亲水性聚合物多孔材料的乳液模板法,其特征在于,包括如下步骤:

将一定量的亲水性单体、亲水性交联剂、电解质、引发剂加入具有一定固含量的离子型聚氨酯水分散液,搅拌溶解,再将疏水性有机溶剂滴加入离子型聚氨酯水分散液,搅拌,形成水包油型乳液,以该乳液为模板,引发其中的亲水性单体和亲水性交联剂聚合得到无皂亲水性聚合物多孔材料;

所说的亲水性单体为丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、丙烯酸或它们的混合物,所说的亲水性交联剂为 N' N- 亚甲基二丙烯酰胺;

亲水性单体和亲水性交联剂在水相中的总质量浓度:20 ~ 50%;

单体和交联剂的混合物中,单体所占的质量百分数:0 ~ 100%,交联剂所占质量百分数:100 ~ 0%;

反应体系中,离子型聚氨酯水分散液占体系的质量百分数:10 ~ 25%,离子型聚氨酯水分散液的固含量质量百分数:1 ~ 16%;

所说的电解质为氯化钠、氯化钙、硫酸钠中的一种或几种的混合物,基于离子型聚氨酯水分散液,电解质用量为 0.01 ~ 0.40 摩尔 / 升;

所说的引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾,引发剂在水相中的质量浓度为 1 ~ 2%;

所说的有机溶剂为石蜡油、环己烷或甲苯,其在乳液中所占的质量分数为 75 ~ 90%;

所述的反应时间特征在于,控制在 12 小时至 48 小时之间;

所述的反应温度特征在于,控制在 25°C 至 70°C 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的方法制备的无皂亲水聚合物多孔材料,其特征在于,其密度介于 0.05 ~ 0.2 克每立方厘米之间,大孔孔径在 20 ~ 250 微米之间。

一种制备无皂亲水性聚合物多孔材料的乳液模板法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种亲水性聚合物多孔材料的制备方法,具体涉及采用聚氨酯水分散液为水相,通过水包油型乳液模板法制备亲水性聚合物多孔材料的方法。

背景技术

[0002] 聚合物多孔材料是一种具有广泛用途的材料,如聚苯乙烯多孔材料,和聚丙烯酰胺多孔材料等在制备组织培养支架、离子交换树脂和催化剂载体等诸多领域已经获得的众多的应用。聚合物多孔材料的制备方法已有多种见报,如采用超临界流体、鼓气、胶体模板组装、聚合物前驱模板法及高内相乳液模板法。其中高内相乳液模板法制得的聚合物多孔材料的大孔孔径和孔径分布可调,孔容积大,制品形貌可以根据模具任意成型,有一定的机械力学稳定性及表面可以根据不同使用环境功能化等优点,使其研究和制备对于生产实践和科学的研究有着重要的意义。迄今,高内向乳液模板法制备的聚合物多孔材料已在如生物工程支架、催化剂载体、离子交换树脂和电化学传感器等多个领域向人们展示了广阔的应用前景。高内向乳液即分散相体积百分数大于等于 74.05% 的乳液。这一乳液自从二十世纪六十年首次报道以来,作为模板来制备开孔聚合物材料,已经有众多的文献报道,如道化学公司于 2000 年申请的美国专利 (US Pat 6,147,131) 及卡梅隆、比斯麦等于聚合物杂志上发表的一系列文章等。然而已见报的工作在制备高内相乳液过程中采用的乳化剂还仅限于非离子型乳化剂或非离子型乳化剂与少量的离子型乳化剂的混合物,且非离子型乳化剂的用量很大,占到体系中单体用量的 5~50%,大量的乳化剂的存在既提高了材料的成本,又使得其应用受到了很多限制,降低了材料的力学性能,并容易造成环境的污染。

[0003] 采用纳米粒子取代乳化剂稳定的乳液即 Pickering 乳液已有报道,这一类型乳液有即不含乳化剂又稳定性好等特点。然而,已见报的纳米粒子稳定的乳液的分散相体积分数小于 70%,不能用于制备聚合物多孔材料。

[0004] 本发明公开了一种采用离子型聚氨酯水分散液为水相,再往水相中添加亲水性单体和亲水性交联剂,以水相中的水性聚氨脂乳胶粒稳定水包油型无皂高内相乳液,引发水相中的单体和交联剂聚合得到无皂亲水性聚合物多孔材料。实现了亲水性聚合物多孔材料制备过程的无乳(皂)化。

发明内容

[0005] 本发明需要解决的技术问题是公开一种制备无皂亲水聚合物多孔材料的乳液模板法,以克服采用非离子型乳化剂稳定高内相乳液这一技术存在的上述缺陷。

[0006] 本发明所述的制备无皂亲水聚合物多孔材料的乳液模板法,包括如下步骤:

[0007] 将亲水性单体、亲水性交联剂、电解质和引发剂加入到具有一定固含量的聚氨酯水分散液中,搅拌,待加入物溶解完毕,将其作为水相,用有机溶剂作为油相,缓慢地加入水相,搅拌,形成水包油型乳液,再以该乳液为模板,将其置于在 25~70℃ 的水浴中,反应 12~48 小时,将产物烘干便得到亲水性无皂聚合物多孔材料。

[0008] 所说的亲水性交联剂为 N' N- 亚甲基二丙烯酰胺, 所说的亲水性单体为丙烯酰胺、N- 异丙基丙烯酰胺、丙烯酸或它们的混合物。亲水性单体和亲水性交联剂在水相中的总质量浓度为 20 ~ 50 %, 在亲水性单体和亲水性交联剂混合物中亲水性单体所占质量百分数为 0 ~ 100 %, 亲水性交联剂所占质量百分数为 100 ~ 0 %。

[0009] 所说的电解质为氯化钠、氯化钙、硫酸钠中的一种或几种的混合物, 其其在水相中的浓度为 0.01 ~ 0.40 摩尔 / 升;

[0010] 所说的引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾, 其在水相中的质量浓度为 1 ~ 2 %.

[0011] 所说的聚氨酯水分散液为离子型聚氨酯水分散液, 固含量 :1 ~ 16 % ; 离子型聚氨酯水分散液由二元醇衍生的聚酯多元醇、聚己二酸新戊二醇、2,2- 二羟甲基丙酸异、佛而酮二异氰酸酯在催化剂二月桂酸二丁基锡存在下反应得到预聚物, 再由三乙胺扩链得到。

[0012] 所说的有机溶剂为石蜡油、环己烷或甲苯。其在乳液中所占的质量分数为 75 ~ 90 % .

[0013] 采用扫描电镜 (SEM) JSM-6360LV (日本 JEOL 公司) 观测聚合物多孔材料的孔形貌, 并测定其孔径; 用密度法测定多孔材料的孔容积。

[0014] 本发明的制备方法简单易行, 经常规的自由基聚合反应, 即可获得孔径在 25 ~ 250 微米、密度介于 0.05 ~ 0.2 克每立方厘米之间, 并可根据聚合模具的形状做成从薄膜到块状的各种形体材料。

附图说明 :

[0015] 图 1 为实施例 1 的聚合物多孔材料的扫描电镜照片

[0016] 图 2 为实施例 2 的聚合物多孔材料的扫描电镜照片

[0017] 图 3 为实施例 3 的聚合物多孔材料的扫描电镜照片

[0018] 图 4 为实施例 4 的聚合物多孔材料的扫描电镜照片

[0019] 图 5 为实施例 5 的聚合物多孔材料的扫描电镜照片

具体实施方式

[0020] 各例中的物料比例摘录出列表比较看看, 是否符合权利要求中的数值范围

[0021] 实施例 1

[0022] 将 0.25 克过硫酸铵、0.44 克氯化钠、4.5 克丙烯酰胺和 0.5 克 N' N- 亚甲基二丙烯酰胺加入到 25 毫升固含量为 8 % 的聚氨酯水分散液中, 搅拌, 溶解完毕后, 搅拌下将 75 毫升的环己烷缓慢加入其中, 待形成稳定的乳液后, 再将该乳液注入到模具中, 升温至 50 °C, 反应 12 小时, 待反应结束, 将聚合物干燥, 便得到所需的多孔材料。

[0023] 所得多孔材料的平均孔径为 120 微米, 密度为 0.12 克每立方厘米。

[0024] 实施例 2

[0025] 将 0.2 克过硫酸铵、0.02 克氯化钙、1.8 克丙烯酰胺和 0.2 克 N' N- 亚甲基二丙烯酰胺到 10 毫升的固含量为 8 % 的聚氨酯水分散液中, 搅拌, 溶解完毕后, 搅拌下将 90 毫升的石蜡油缓慢加入其中, 待形成稳定的乳液后, 再将该乳液注入到模具中, 升温至 50 °C, 反应 24 小时, 待反应结束, 将聚合物干燥, 便得到所需的多孔材料。

[0026] 所得多孔材料的平均孔径为 250 微米, 密度为 0.05 克每立方厘米。

[0027] 实施例 3

[0028] 将 0.2 克过硫酸铵、0.04 克硫酸钠、9.5 克丙烯酰胺和 0.5 克 N' N- 亚甲基二丙烯酰胺到 20 毫升的水固含量为 8% 的聚氨酯水分散液中, 搅拌, 溶解完毕后, 搅拌下将 80 毫升的石蜡油缓慢加入其中, 待形成稳定的乳液后, 再将该乳液注入到模具中, 置于室温下, 反应一周后, 将聚合物干燥, 便得到所需的多孔材料。

[0029] 所得多孔材料的平均孔径为 26 微米, 密度为 0.13 克每立方厘米。

[0030] 实施例 4

[0031] 将 0.4 克过硫酸铵、0.04 克氯化钠、8 克丙烯酰胺 20 毫升固含量为 16% 的聚氨酯水分散液中, 搅拌, 溶解完毕后, 搅拌下将 80 毫升的环己烷缓慢加入其中, 待形成稳定的乳液后, 再将该乳液注入到模具中, 升温至 50℃, 反应 48 小时, 待反应结束, 将聚合物干燥, 便得到所需的多孔材料。

[0032] 所得多孔材料的平均孔径为 50 微米, 密度为 0.16 克每立方厘米。

[0033] 实施例 5

[0034] 将 0.2 克过硫酸铵、0.04 克氯化钠、8 克丙烯酰胺 20 毫升固含量为 4% 的聚氨酯水分散液中, 搅拌, 溶解完毕后, 搅拌下将 80 毫升的甲苯缓慢加入其中, 待形成稳定的乳液后, 再将该乳液注入到模具中, 升温至 50℃, 反应 24 小时, 待反应结束, 将聚合物干燥, 便得到所需的多孔材料。

[0035] 所得多孔材料的平均孔径为 130 微米, 密度为 0.09 克每立方厘米。

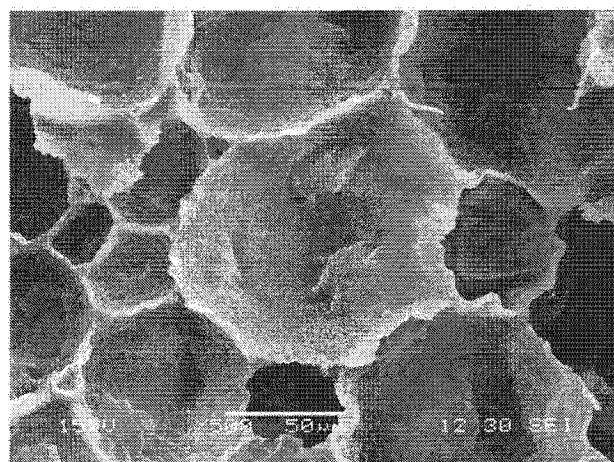


图 1

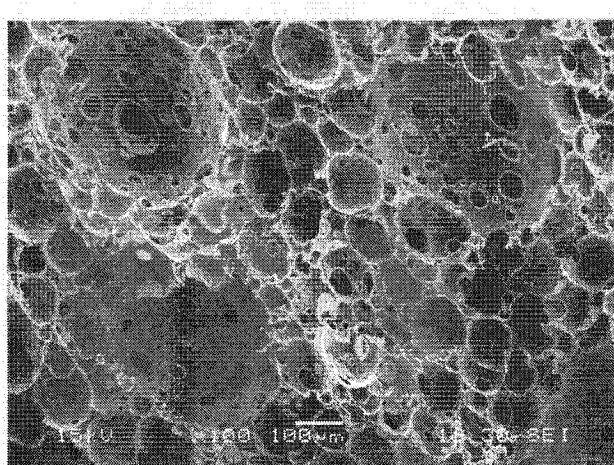


图 2

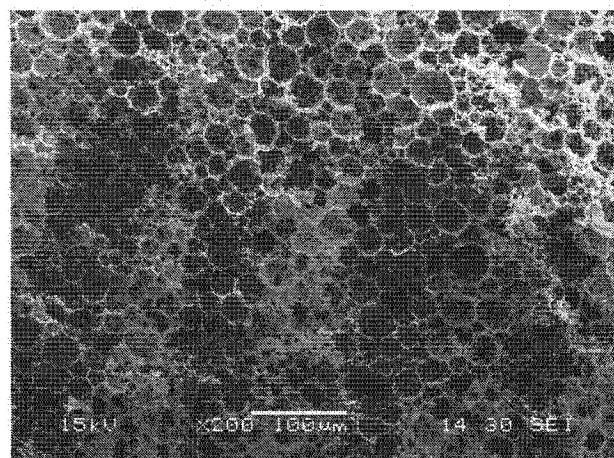


图 3

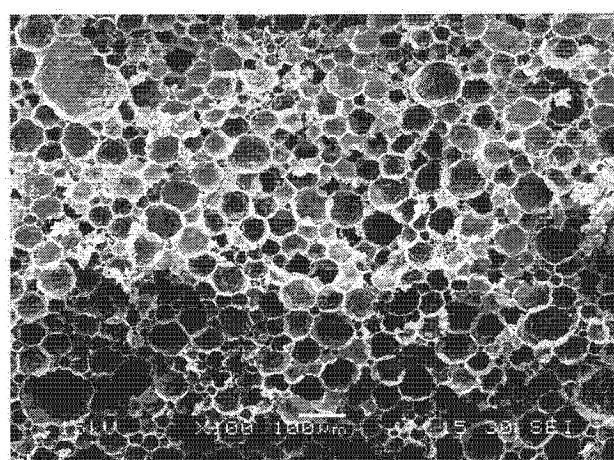


图 4

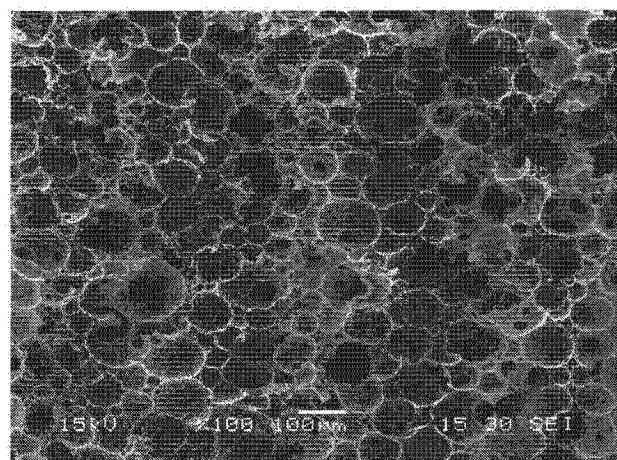


图 5