

文章编号: 1005-8893 (2000) 01-0029-05

# 聚氨酯微球功能材料的制备与表征<sup>\*</sup>

付荣兴<sup>1</sup>, 岳 倩<sup>2</sup>, 沈介发<sup>1</sup>, 付劲松, 夏汉中<sup>3</sup>

(1. 江苏石油化工学院 精细化工设计研究所, 江苏 常州 213016)

摘要: 以聚醚多元醇 (635) 及多苯基多亚甲基多异氰酸酯 (PAPI) 为原料, 在液体石蜡和  $\text{CaCO}_3$  中进行反相悬浮聚合, 制成了聚氨酯微球。考察了分散剂种类及用量、异氰酸酯与羟基的比例、聚合温度、搅拌速度等因素对成球的影响。用 DSC 法测定了微球的  $T_g$ 、 $T_d$ , 测定了 200 °C 下的失重率。通过 BET 法测定了微球的压碎强度、耐酸碱性及耐溶剂性。证明了用本法所合成的 PU 微球有较好的抗耐性, 较高的抗压强度和较好的吸附性能。

关键词: 聚氨酯; 微球; 反相悬浮聚合

中图分类号: TQ 425.23

文献标识码: A

早在 70 年代, 国外就将聚氨酯发泡体用与浓缩、提纯和回收贵金属, 处理有机废水; 用聚氨酯膜提纯沸点相近和共沸难以分离的有机混合物; 在生物工程方面也开发了一些特殊应用。国内从 1976 年开始, 在用聚氨酯发泡体富集、分离稀有和贵金属方面取得了很大成绩<sup>[1-4]</sup>。从聚氨酯的分子结构和聚氨酯发泡体的多孔性来看, 完全可以判断出聚氨酯是一类具有离子交换、吸附、螯合和催化等的功能材料<sup>[5-7]</sup>。

但是, 聚氨酯泡沫塑料存在装柱困难、柱效率不稳定等问题, 限制了它的使用。如果将聚氨酯树脂做成球形, 就可以大大提高柱效率, 且便于树脂的回收利用, 还可以用作药物的释放或用作催化剂载体等。因此, 合成聚氨酯球体就成为国内外研究的热门。为此, 本课题在这方面做了初步探索。

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

多苯基多亚甲基多异氰酸酯 (PAPI), 聚醚多元醇 635, 碳酸钙, 煤油, 液体石蜡, 氯苯, 均为

工业级

### 1.2 PU 微球的制备

将 PAPI 和 635 加入含有成球助剂、液体石蜡和碳酸钙的分散体系中, 进行反相悬浮聚合。在一定温度下反应 3 小时至 5 小时, 冷却, 出料, 过滤, 制得 PU 微球。(成球的关键是将聚醚多元醇与多异氰酸酯在完全不相溶的介质中分散、进行反相悬浮聚合。) 将制得的微球用二甲苯多次萃洗, 再用 1:3 的盐酸洗至无泡, 水洗, 真空干燥, 过筛, 备用。

### 1.3 结构与性能测试

#### 1.3.1 比表面分析

用美国麦克公司的 ASAP-201 型比表面分析仪测定微球的直径、比表面积、吸附及脱附等性能。

#### 1.3.2 热性能及耐热试验

用美国珀金-埃而默公司产的 DSC-4 型示差量热扫描分析仪, 分析 PU 微球的玻璃化转变温度  $T_g$  及分解温度  $T_d$ 。取树脂在 200 °C 烘六小时, 测失重率。

\* 收稿日期: 1999-07-09

作者简介: 付荣兴: (1940-), 男, 江西清江人, 主要从事聚氨酯材料的合成; 2. 本院高分子材料系 95 届毕业生;

3. 本院高分子材料系 91 届毕业生。

### 1.3.3 强度的测定

取颗粒均匀、直径约 1 mm 的 PU 微球 50 粒, 测其压碎强度。将做成 90 度的两块钢板分别夹在 XL—50A 型拉伸试验机的上下钳口, 使钢板的另外两面水平且相互交叠, 当拉力机启动时, 两块钢板相互夹紧。把单颗树脂分别放在夹板间, 启动拉力机将其压碎。树脂压碎时受到的压力等于拉力机此时的拉力。

### 1.3.4 吸附性能测定

各称取一定量的干树脂, 分别放在 0.241 1 mol/L 的盐酸、0.250 0 mol/L 的 NaOH 溶液、醋酸乙酯、乙醇、丙酮、甲苯、CCl<sub>4</sub> 中浸泡, 每 24 小时测一次重量, 直至恒重, 求出吸附百分比。

### 1.3.5 溶胀体积测定

用三只 10 mL 量筒各取 1 mL 至 2 mL 干树脂, 分别用丙酮, 甲苯, DMF 浸泡 24 小时, 测其体积变化, 体积增加的百分率即为溶胀率 (%)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同分散介质的影响

将 3 克 635 和 7 克 PAPI 分别在 100 克氯苯、煤油、液体石蜡作为分散介质的体系中进行反相悬浮聚合, 60 °C 下反应 3 小时, 其成球效果如表 1 所示。

表 1 分散介质对成球的影响

分散介质	成球情况
氯苯	不成球, 且溶解
煤油	成球, 但粘壁
液体石蜡	成球

PU 在氯苯中完全溶解, 在煤油中微溶, 而在液体石蜡中完全不溶。因此, 液体石蜡作分散剂最好。

### 2.2 分散介质用量的影响

固定树脂为 3 克 635 和 7 克 PAPI, CaCO<sub>3</sub> 为 2 克, 60 °C 反应 3 小时, 改变石蜡的用量, 成球效果如表 2 所示。

表 2 石蜡用量对成球的影响

石蜡用量/克	成球情况
60	大量粘底
80	微量粘底
100	不粘

根据上表选石蜡用量 100 克进行。

### 2.3 分散剂 (CaCO<sub>3</sub>) 用量的影响

将 3 克 635, 7 克 PAPI 分散在 100 克液体石蜡中, 60 °C 下反应 3 小时, 改变 CaCO<sub>3</sub> 用量, 进行反相悬浮聚合, 结果如表 3 所示。

表 3 CaCO<sub>3</sub> 用量对成球的影响

CaCO <sub>3</sub> 用量/克	成球情况
0	粘连, 不成球
1	少数粘连, 部分成球
2	成球, 无粘连
3	成球, 无粘连
4	成球, 无粘连

由上表可知, CaCO<sub>3</sub> 用量大于 2 克时不粘连, 形成的 PU 微球较好。但 CaCO<sub>3</sub> 用量增加, PU 微球粒径减小, 后处理麻烦。因此, 以下实验选 CaCO<sub>3</sub> 为 2 克进行。

### 2.4 交联剂用量的影响

多异氰酸酯交联剂 (PAPI) 与多元醇 (635) 的比例不同, 树脂的粘连情况也不同, 结果如表 4 所示。

表 4 交联剂用量对成球的影响

液体石蜡/克	CaCO <sub>3</sub> 用量/克	PAPI/POL	成球情况
100	2	8:2	成球, 部分粘底
100	2	7:3	成球
100	2	6:4	成球, 微量粘底
100	2	5:5	成球, 不规则

由表 4 可以看出: 交联剂与多元醇的比例以 7:3 为宜。

### 2.5 反应温度的影响

通过上述单因子变化, 选定了上述分散介质, 分散剂, 及交联剂和多元醇的比例, 在此基础上, 改变反应温度, 结果如表 5 所示。

表 5 反应温度对成球的影响

温度/°C	CaCO <sub>3</sub> 用量/克	PNCO/ POL	成球情况
30	2	7/3	粘连
40	2	7/3	成球
50	2	7/3	成球
60	2	7/3	成球
70	2	7/3	成球
80	2	7/3	成粒, 不圆
100	2	7/3	成粒, 不圆

在其它条件不变, 温度在 (40—70) °C 范围内, 通过适当调节搅拌速度, 可制得较好的 PU 微球。

### 2.6 搅拌速度的影响

除上述因素外, 搅拌速度对成球也有很大影

响。在其它条件相同时，聚氨酯微球的直径随搅拌速率的增加而减小。搅拌速度过快，反应物液滴在太大的剪切力作用下会变形，并发生凝结，使微球粒径分布较宽。搅拌速率过小，导致液滴分散不充分，也会发生粘连。因此，搅拌速率的选择，对制备粒径分布较为均匀的微球是很关键的。选用适中的搅拌速率，成球较好。

2.7 PU 微球性能测试

2.7.1 比表面测试

研究中测定了 20 目至 40 目的树脂的比表面积，图 1、图 2 分别为树脂 521、523 的孔面积积分曲线，而图 3、图 4 为上述树脂的微分曲线。

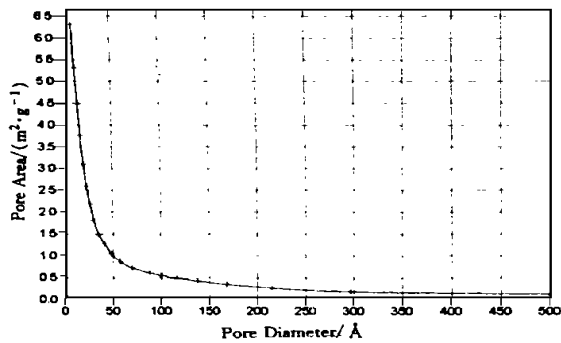


图 1 PU 微球 521 的比表面积积分曲线

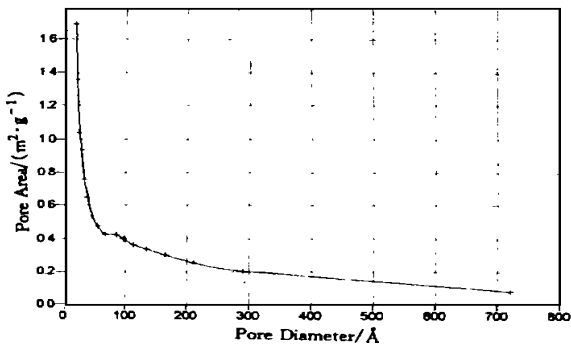


图 2 PU 微球 523 比表面积积分曲线

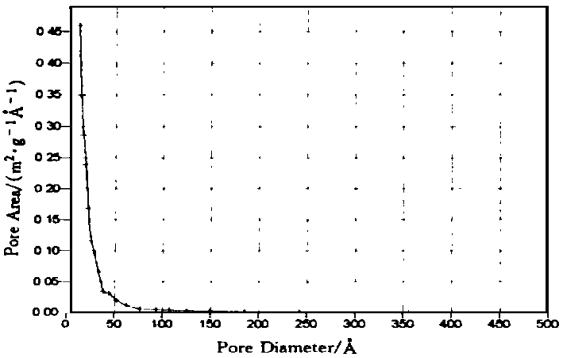


图 3 PU 微球 521 的比表面微分曲线

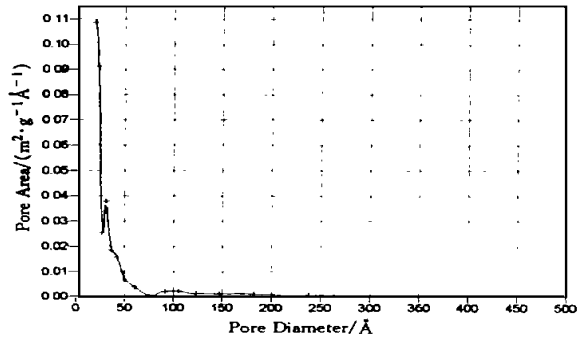


图 4 PU 微球 523 的比表面微分曲线

由上图可看出，微球孔径主要分布在（20—30）Å，孔径大于 50 Å 的很少，对照文献 [8] 可知本树脂属 PU 微孔材料。

2.7.2 吸附性能测试

用 BET 法测定了上述两种树脂的吸附性能如图 5、图 6。

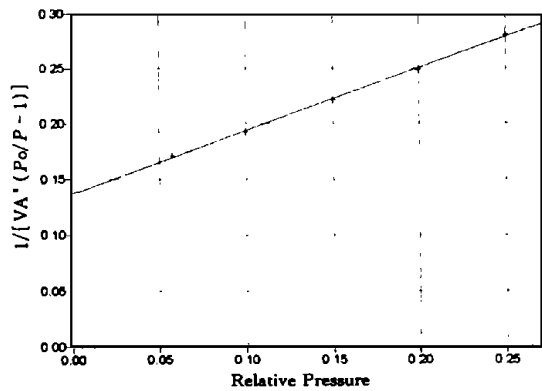


图 5 PU 微球 521 的 BET 吸附曲线

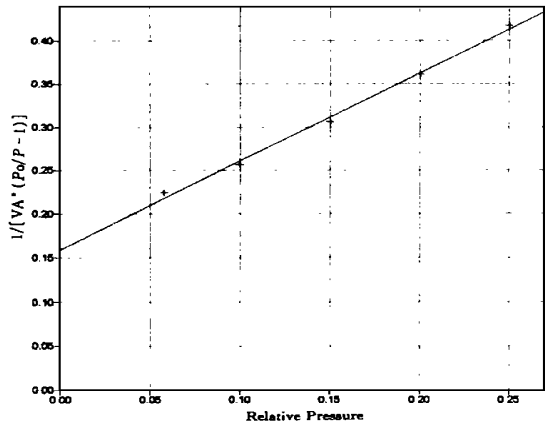


图 6 PU 微球 523 的 BET 吸附曲线

上图表明，在相对压力（ $P/P_0$ ）为 0.00—0.25 范围内，PU 微球的 BET 图有较好的直线关系 [8]。

### 2.7.3 PU 微球微孔结构的测定

PU 微球的孔容和孔径分布测定结果如图 7、图 8。

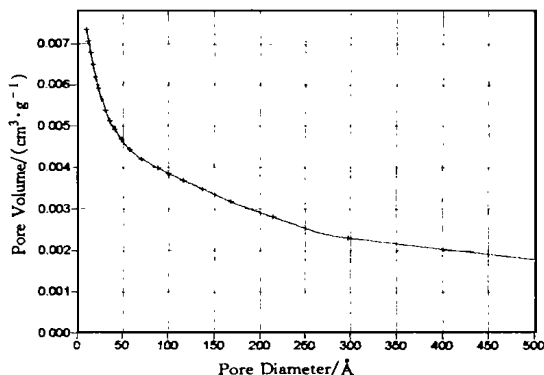


图 7 PU 微球 521 孔径与孔容积分曲线

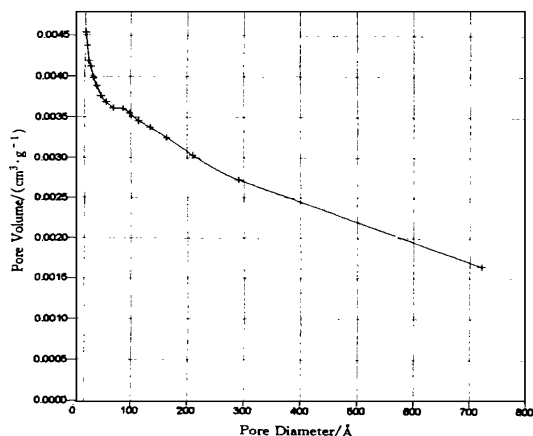


图 8 PU 微球 523 孔径与孔容积分曲线

由上图可看出孔径主要分布在 (20—30) Å。

### 2.7.4 微球对氮气的吸附曲线。

PU 微球对氮气的吸附脱附曲线如图 9、图 10。

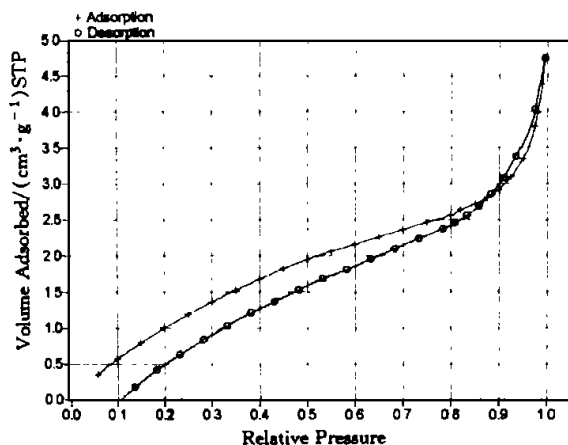


图 9 PU 微球 521 对氮气的吸附脱附曲线

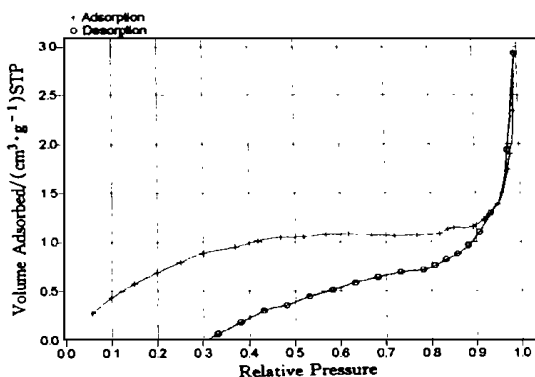


图 10 PU 微球 523 对氮气的吸附脱附曲线

PU 微球对氮气的吸附脱附曲线，看出脱附存在滞后现象，而且氮气不能完全脱附。微球的吸附曲线基本符合 A 型特征，由此可知孔结构为圆柱型。不能完全脱附的原因是，氨基甲酸酯对氮气有较强的吸附作用，降压时不易脱附。

由图 7 至图 10 可以看出，两种微球的比表面、孔径、孔容、吸附、脱附等性能很接近，说明实验的重复性好。

### 2.7.5 PU 微球热性能测试结果

如表 6 所示。

表 6 PU 微球的热性能

编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	失重率, % <sup>1)</sup>
521	115.47	345	5.8
523	113.94	330	5.6

1) 树脂在 200 °C 烘 6 小时后，重量的减少百分数。

从表中数据看出， $T_g$ 、 $T_d$  较高，配方基本上可重复，在 200 °C 烘六小时失重率不大。

### 2.7.6 PU 微球的强度测定

取 50 粒直径约 1 mm 的微球进行压碎试验，其压碎力在 9.2 牛顿至 40.8 牛顿之间，实验条件及平均压碎力如表 7。

表 7 PU 微球的压碎强度

拉伸速度	平均压碎力/N	树脂平均强度/(N/mm)
50 mm/min	17.6	17.6

上述压碎强度与 (0.98 N/mm — 9.8 N/mm)<sup>[8]</sup> 相比较。

### 2.7.7 PU 微球的耐溶剂性

PU 微球在甲苯、丙酮、DMF 中的溶胀情况如表 8 所示。

表 8 PU 微球在溶剂中的溶胀情况

溶剂	溶胀率, %	是否溶坏
甲苯	0	否
丙酮	2.5	否
DMF	62.5	否

从上表看出, 在不同极性的溶剂甲苯、丙酮、DMF 中的溶胀表明, 极性越强溶胀率越高<sup>[7]</sup>。即使在万能溶剂 DMF 中, 溶胀率也仅为 62.5%。在上述溶剂中长时间浸泡, 不溶解、不变形。因此, 微球的耐溶剂性很好。

2.7.8 PU 微球对不同溶剂的吸附性能

取 PU 微球 521 若干克, 分别在七种溶剂中浸泡, 恒重后测吸附率, 结果如表 9 所示。

表 9 PU 微球对溶剂的吸附百分比

溶剂	酸	碱	醋酸乙酯	乙醇	丙酮	甲苯	CCl <sub>4</sub>
吸附率, %	71.2	51.8	43.3	52.8	124.5	72.5	77.5

从表中数据看出, 溶剂极性越强, PU 微球对其吸附率越高, 这一结果符合相似相溶原理。

3 结 论

(1) 用聚醚多元醇 635 多异氰酸酯 PAPI 在液体石蜡和 CaCO<sub>3</sub> 的分散体系中进行反相悬浮聚合, 合成了聚氨酯微球。

(2) 所制得的聚氨酯微球,  $T_g$  为 115℃左右,  $T_d$  在 340℃左右; 比表面积为 (1.68—4.3) m<sup>2</sup>/g, 压碎强度为 17.6 N/mm; 在 200℃下烘六小时失重率为 5.7%左右, 耐热性较好。

参 考 文 献

[1] Anjaneyulu Y, Marayya R, Rao R Prabhakara. Removal and Recovery of Priority Pollutant Phenols from Industrial Effluents Using PU Foam Medium [J]. Oil Cham Pollut, 1990, 7 (4): 349—365.

[2] 付荣兴. 聚氨酯微孔材料在的石油化学工业中的应用 [J]. 石油化工, 1996, 25 (2): 134—137.

[3] 马建明, 吴海坪. 含羧基聚氨酯树脂微粒的制备及性能的研究 [J]. 离子交换与吸附, 1996, 12 (1): 34—38.

[4] 苏致兴, 彭银成, 高金城, 等. 球形大孔聚氨酯树脂的合成及形态研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1990, 1, 34—38.

[5] 何炳林, 史作清. 具有精细结构的吸附与离子交换树脂 [J]. 应用化学, 1993, 10 (5): 1—6.

[6] 史林启, 郭贤权, 何炳林, 等. 多嵌积聚氨酯大孔共聚物的制备 [J]. 离子交换与吸附, 1995, 11 (5): 424—430.

[7] 黄少铭, 吴立芬, 靳亚非, 等. 聚氨酯微球的合成及其表征 [J]. 聚氨酯工业, 1999, 14 (1): 17—21.

[8] 高正中. 实用催化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 201—312.

Preparation and Characterization of Polyurethane Microsphere

FU Rong—xing<sup>1</sup>, YUE Qian, SHEN Jie—fa<sup>1</sup>, FU Jin—song, XIA Han—zhong

(1. Department of Fine Chemical, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Polyuretane microspheres based on polyether polyols (635) and PAPI were prepared by counter—phase suspension polymerization in liquid wax and CaCO<sub>3</sub>. The effects of species and doses of dispersers, polymerization temperature, rate of whip on the formation of microspheres were inspected. The  $T_g$  and  $T_d$  of the microspheres were determined by DSC method, and ratio of weight loss at 200℃ were tested, too. The specific surface areas of micropheres, the diameter and the volume of pore and curve of adsorption and desorption were determined by BET method. The crushing strength, acid, base and solvent resistance of the micropheres were tested. It has proved that the PU micropheres prepared by this method have high resistance, high crushing strength and good adsorbability.

**Key words:** polyurethane; microspheres; counter—phase suspension polymerization