



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104356344 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201410621609. 0

*C08J 3/12* (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 11. 07

*B01J 13/14* (2006. 01)

(66) 本国优先权数据

201410372016. 5 2014. 08. 25 CN

(71) 申请人 济南大学

地址 250022 山东省济南市市中区南辛庄西路 336 号

(72) 发明人 朱晓丽 宋洪榕 孔祥正

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所  
37218

代理人 袁敬清

(51) Int. Cl.

*C08G 18/75* (2006. 01)

*C08G 18/32* (2006. 01)

*C08J 9/26* (2006. 01)

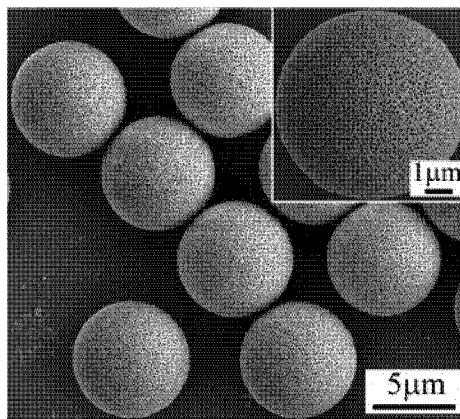
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种富含胺基的单分散多孔聚脲微球及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种富含胺基的单分散多孔聚脲微球及其制备方法,包括以下步骤:(1) 向水/丙酮混合溶剂中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和  $\text{SiO}_2$  乳液,于  $20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 、振荡条件下聚合反应,将产物离心分离,得到  $\text{SiO}_2$ /聚脲复合微球;(2) 将步骤(1)中得到的  $\text{SiO}_2$ /聚脲复合微球在 NaOH 溶液中振荡条件下溶解,用水-丙酮混合溶剂洗涤,干燥后得到单分散多孔聚脲微球。本发明不使用任何乳化剂或稳定剂,以  $\text{SiO}_2$  为模板,仅通过 IPDI 与水逐步聚合,无需任何表面改性,制成单分散多孔聚脲微球,该微球单分散性好,具有多孔结构,富含胺基,可用于酶固定、化学催化、染料和重金属离子的吸附与分离等领域。



1. 一种富含胺基的单分散多孔聚脲微球,其特征在于,该微球以聚脲为骨架,具有均一孔径的多孔结构,微球粒径为  $1.5\sim 9\ \mu\text{m}$ ,分布系数在  $1.001\sim 1.030$  之间,孔径为  $50\sim 150\ \text{nm}$ ,胺基含量为  $0.1\sim 0.2\ \text{mmol}/\text{cm}^3$ 。

2. 一种富含胺基的单分散多孔聚脲微球的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 向水-丙酮混合溶剂中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和  $\text{SiO}_2$  乳液,于  $20\ ^\circ\text{C}\sim 70\ ^\circ\text{C}$ 、振荡条件下聚合反应,将产物离心分离,得到  $\text{SiO}_2/\text{聚脲}$  复合微球;

(2) 将步骤(1)中得到的  $\text{SiO}_2/\text{聚脲}$  复合微球在 NaOH 溶液中振荡条件下溶解,用水-丙酮混合溶剂洗涤,干燥后得到富含胺基的单分散多孔聚脲微球。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $5/95\sim 50/50$ ,所用  $\text{SiO}_2$  的质量占 IPDI 质量的  $5\%\sim 140\%$ ,所用振荡频率为  $100\sim 200\ \text{osc}/\text{min}$ ,反应温度为  $30\ ^\circ\text{C}\sim 60\ ^\circ\text{C}$ 。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $3/7$ ,所用  $\text{SiO}_2$  的质量占 IPDI 质量的  $5\%\sim 100\%$ ,所用 IPDI 的质量占体系总质量的  $3\%\sim 8\%$ ,所用振荡频率为  $140\ \text{osc}/\text{min}$ ,反应温度为  $30\ ^\circ\text{C}\sim 40\ ^\circ\text{C}$ 。

5. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用 NaOH 和复合微球中  $\text{SiO}_2$  的摩尔比为  $8:1\sim 18:1$ 。

6. 如权利要求2-4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用 NaOH 的水溶液浓度为  $1\sim 5\ \text{mol}/\text{L}$ ,所用 NaOH 和复合微球中  $\text{SiO}_2$  的摩尔比为  $8:1\sim 12:1$ ,复合聚脲微球在 NaOH 溶液中溶解时间为  $12\sim 24\ \text{h}$ ,所用振荡频率为  $100\sim 300\ \text{osc}/\text{min}$ ,所述洗涤用混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $5/95\sim 50/50$ 。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用 NaOH 的水溶液浓度为  $2\ \text{mol}/\text{L}$ ,所用 NaOH 和复合微球中  $\text{SiO}_2$  的摩尔比为  $10:1\sim 11:1$ ,复合聚脲微球在 NaOH 溶液中溶解时间为  $24\ \text{h}$ ,所用振荡频率为  $140\ \text{osc}/\text{min}$ ,所述洗涤用混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $15/85$ 。

## 一种富含胺基的单分散多孔聚脲微球及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及多孔微球材料领域,特别涉及一种富含胺基的单分散多孔聚脲微球及其制备方法,属于功能高分子材料领域。

### 背景技术

[0002] 多孔聚合物微球是一类多孔聚合物材料,具有密度低、比表面积大、表面渗透能力强、特殊的尺寸效应和界面效应等特点,在离子交换树脂、色谱分析技术、酶固定、固相萃取、污水处理、催化剂载体等领域有广泛的应用。

[0003] 多孔聚合物微球通常是由异相聚合来制备的,包括悬浮聚合、分散聚合、种子乳液聚合、沉淀聚合、多步聚合、膜或微通道乳液和微流控聚合等(参见 M. T. Gokmen, F. E. Du Prez. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37, 363-405.)。在这些方法中聚合物微球的成孔机理有加入致孔剂法、模板法、相分离法等。悬浮聚合中加致孔剂是制备多孔聚合物微球常用的方法(参见 M. H. Mohamed, L. D. Wilson. *Nanomaterials*, 2012, 2, 163-186.)。这些微球中的聚合物常用烯类单体通过自由基聚合来制备,如苯乙烯和丙烯酸酯类单体。CN102863646 公开了一种悬浮聚合法制备多孔聚合物微球的方法,在致孔剂存在下,将松香酯化物与苯乙烯、二乙烯基苯等单体进行聚合,再经过水解和抽提得到多孔聚合物。但悬浮聚合得到的微球粒径分布通常较宽。种子聚合通常用来制备单分散的聚合物颗粒,在聚苯乙烯(PS)种子聚合物颗粒中添加特殊单体再把种子聚合物用溶剂除去得到多孔聚合物微球。CN102029133 公开了一种通过含有亲水基团的自由基引发剂引发可自由基聚合的疏水性单体的分散聚合,制备多孔聚合物微球,孔结构的形成是引发剂的亲水基团在微球内部的相分离造成的。CN101434673 公开了在两步种子溶胀聚合的第二步溶胀之后分离残余单体,制备稳定的单分散多孔聚合物微球的方法,得到了苯乙烯共聚物多孔微球。CN103588920 公开了一种单分散多孔丙烯酸酯聚合物纳米微囊的制备方法,首先分别制备聚合物核微球和氨基修饰的 SiO<sub>2</sub> 冠微球,通过自组装得到草莓型微球作为模板,再加入单体聚合得到核壳复合微球,最后通过刻蚀、透析去除模板得到多孔结构的聚合物微囊。CN103435731 公开了一种采用特殊的乳化剂稳定双重乳液制备多孔聚合物微球的方法,先制备出油相,然后制备 W/O/W 双重乳液,第三步将油相中的交联剂和单体聚合。CN102617769 公开了一种纳米复合的多孔凝胶微球的制备方法,是以双重 Pickering 乳液(O/W/O)为模板,亲水性单体在中间水相聚合后得到包含两种纳米粒子的复合多孔微球,用无机纳米粒子替代乳化剂稳定乳液。CN102659973 公开了一种化妆品用多孔复合微球的制备方法,将苯乙烯和其他单体的共聚物微球用硫酸处理后得到磺化微球,再加入 PS 的不良溶剂或良溶剂,处理后得到双亲性的多孔微球。

[0004] 上述这些制备多孔聚合物微球的方法通常需要多步来制备,步骤繁琐,而且需要加入乳化剂或稳定剂、分散剂等来稳定聚合物微球,不利于这些多孔聚合物微球在生物和医药领域的应用。

[0005] 聚脲通常是由二异氰酸酯与水或多元胺反应制备得到。有关聚脲多孔微球的报道

很少。Ruckenstein等(参见X. Wang, E. Ruckenstein. *Biotechnology Progress*, 1993, 9, 661-665.)先利用多亚甲基苯基异氰酸酯低聚物和聚醚二元醇反应得到低聚物,然后分散在含水和  $\text{CaCO}_3$  的矿物油中得到聚氨酯颗粒,最后用  $\text{HCl}$  和苯处理得到多孔聚氨酯粒子。CN1754901公开了一种通过喷雾干燥制备粉末状聚脲的方法,是对在至少一种有机溶剂中的聚脲颗粒的悬浮液进行喷雾干燥,得到了比表面积大于  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  的聚脲颗粒,作为增稠剂用于润滑剂。在该方法中得到的聚脲颗粒单分散性很差,且易聚集成块。

[0006] CN102643402公开了一种利用二异氰酸酯与水聚合制备单分散聚脲微球的方法,但此方法制备的聚脲微球无孔。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种富含胺基的单分散多孔聚脲微球及其制备方法,该方法是以为  $\text{SiO}_2$  粒子为模板,通过沉淀聚合制备出单分散复合聚脲微球,将模板刻蚀掉后即可得到富含胺基的单分散多孔聚脲微球,无需任何表面改性。

[0008] 本发明的技术方案如下:

本发明要求保护一种富含胺基的单分散多孔聚脲微球,所述微球以聚脲为骨架,具有均一孔径的多孔结构,微球粒径为  $1.5 \sim 9 \mu\text{m}$ ,分布系数在  $1.001 \sim 1.030$  之间,孔径为  $50 \sim 150 \text{ nm}$ ,胺基含量为  $0.1 \sim 0.2 \text{ mmol}/\text{cm}^3$ 。

[0009] 本发明的另一技术方案,提供了一种制备本发明所述的富含胺基的单分散多孔聚脲微球的方法,包括如下步骤:

(1) 向水-丙酮混合溶剂中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和  $\text{SiO}_2$  乳液,于  $20 \text{ }^\circ\text{C} \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、振荡条件下聚合反应,将产物离心分离,得到  $\text{SiO}_2/\text{聚脲}$  复合微球;

(2) 将步骤(1)中得到的  $\text{SiO}_2/\text{聚脲}$  复合微球在  $\text{NaOH}$  溶液中振荡条件下溶解,用水-丙酮混合溶剂洗涤,干燥后得到富含胺基的单分散多孔聚脲微球。

[0010] 本发明的技术方案,步骤(1)优选为,所述混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $5/95 \sim 50/50$ ,所用  $\text{SiO}_2$  的质量占 IPDI 质量的  $5\% \sim 140\%$ ,所用振荡频率为  $100 \sim 200 \text{ osc}/\text{min}$ ,反应温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C} \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

[0011] 本发明的技术方案,步骤(1)更优选为,步骤(1)中所述混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $3/7$ ,所用  $\text{SiO}_2$  的质量占 IPDI 质量的  $5\% \sim 100\%$ ,所用 IPDI 的质量占体系总质量的  $3\% \sim 8\%$ ,所用振荡频率为  $140 \text{ osc}/\text{min}$ ,反应温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C} \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

[0012] 本发明的技术方案,步骤(2)优选为,步骤(2)中所用  $\text{NaOH}$  的水溶液浓度为  $1 \sim 5 \text{ mol}/\text{L}$ ,所用  $\text{NaOH}$  和复合微球中  $\text{SiO}_2$  的摩尔比为  $8:1 \sim 12:1$ ,复合聚脲微球在  $\text{NaOH}$  溶液中溶解时间为  $12 \sim 24 \text{ h}$ ,所用振荡频率为  $100 \sim 300 \text{ osc}/\text{min}$ ,所述洗涤用混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $5/95 \sim 50/50$ 。

[0013] 本发明的技术方案,步骤(2)更优选为,步骤(2)中所用  $\text{NaOH}$  的水溶液浓度为  $2 \text{ mol}/\text{L}$ ,所用  $\text{NaOH}$  和复合微球中  $\text{SiO}_2$  的摩尔比为  $10:1 \sim 11:1$ ,复合聚脲微球在  $\text{NaOH}$  溶液中溶解时间为  $24 \text{ h}$ ,所用振荡频率为  $140 \text{ osc}/\text{min}$ ,所述洗涤用混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $15/85$ 。

[0014] 根据本发明,优选步骤(1)中混合溶剂中水与丙酮的质量比为  $5/95 \sim 50/50$ ,质量比更优选为  $3/7$ 。

[0015] 根据本发明,优选步骤(1)中所用 $\text{SiO}_2$ 粒子的质量占IPDI质量的5%~140%,优选为 $\text{SiO}_2$ 的质量占IPDI质量的5%~100%。

[0016] 根据本发明,优选步骤(1)中所用IPDI的质量占体系总质量的3%~8%。

[0017] 根据本发明,优选步骤(1)中所用振荡频率为100~200 osc/min,优选振荡频率为140 osc/min。

[0018] 根据本发明,优选步骤(1)中的反应温度为30℃~60℃,优选为30℃~40℃。

[0019] 根据本发明,优选步骤(2)中所用NaOH的水溶液浓度为1~5 mol/L,优选浓度为2 mol/L。

[0020] 根据本发明,优选步骤(2)中所用NaOH和复合微球中 $\text{SiO}_2$ 的摩尔比为8:1~18:1,摩尔比优选为8:1~12:1,更优选为10:1~11:1。

[0021] 根据本发明,优选步骤(2)中复合聚脲微球在NaOH溶液中溶解时间为12~24 h,优选为24 h。

[0022] 根据本发明,优选步骤(2)中所用振荡频率为100~300 osc/min,优选振荡频率为140 osc/min。

[0023] 根据本发明,优选步骤(2)中所述洗涤用混合溶剂中水与丙酮的质量比为5/95~50/50,质量比优选为15/85。

[0024] 根据本发明,聚脲复合微球用NaOH溶液处理完后,用水-丙酮混合溶液洗涤3次,收集沉淀,在70℃下恒温干燥至恒重,得到单分散多孔聚脲微球。

[0025] 本发明具有如下优点:

1. 本发明中IPDI与水反应后NCO基变成 $\text{NH}_2$ ,形成的 $\text{NH}_2$ 继续与NCO基反应变成聚脲,聚合机理为逐步聚合,单体100%转化为聚合物,并且聚合过程中不加稳定剂、乳化剂等,聚合完成后聚脲微球表面不含稳定剂、乳化剂等,后处理简单,通过简单的洗涤离心即可获得洁净的多孔聚脲微球,可应用于生物医药等领域。

[0026] 2. 混合溶剂中丙酮沸点低,经简单蒸馏即可全部回收,有利于实现多孔微球的规模化生产,降低了聚脲微球的生产成本,有利于减少污染,保护环境。

[0027] 3. 本发明无需任何表面改性即可制得表面富含胺基的多孔聚脲微球,可应用于酶固定、化学催化、染料和重金属离子的吸附与分离等领域。

[0028] 4. 本发明采用 $\text{SiO}_2$ 粒子作为模板,制得多孔聚脲微球,因微球表面的孔结构而具有特殊的尺寸效应和界面效应,且 $\text{SiO}_2$ 粒子易得、且价格便宜、粒径分布均一、容易刻蚀,通过使用不同粒径的 $\text{SiO}_2$ 粒子可得到不同孔径的多孔聚脲微球,利于调整多孔微球的孔径。

[0029] 5. 本发明所得多孔聚脲微球的孔径、比表面和孔隙率可控,可通过调节聚合体系中IPDI的用量、水-丙酮的质量比、振荡速率等实验条件对制备的多孔聚脲微球的粒径及其分布系数进行调节,满足不同场合对多孔微球性能的需求。

[0030] 6. 本发明所得多孔聚脲微球的单分散性好,且制备方法稳定,可被广泛应用。

#### 附图说明

[0031] 图1是实施例1中 $\text{SiO}_2$ /聚脲复合微球的扫描电镜照片。

[0032] 图2是实施例1中多孔聚脲微球的扫描电镜照片。

[0033] 图3是实施例3中多孔聚脲微球的扫描电镜照片。

[0034] 图 4 是实施例 7 中多孔聚脲微球的扫描电镜照片。

[0035] 图 5 是对比实施例 1 中聚脲微球的扫描电镜照片。

[0036] 图 6 是对比实施例 2 中聚脲微球的扫描电镜照片。

[0037] 具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但不限于此。

[0038] 1、实施例产品  $\text{SiO}_2$ /聚脲复合微球及多孔聚脲微球的粒径及分布采用美国 FEI 公司 Quanta Feg 250 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征,从电镜照片中测量不少于 100 个微球的粒径,用以下公式计算微球的数均粒径 ( $D_n$ )、重均粒径 ( $D_w$ ) 及其粒径分布系数 ( $D_w/D_n$ )。

[0039]

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad D_w = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i^3}{\sum_{i=1}^k n_i D_i^2}$$

其中  $D_i$  是任意一组具有相同粒径微球的尺寸,  $n_i$  为粒径为  $D_i$  的粒子的个数,  $k$  为粒子总数。

[0040] 2、多孔聚脲微球的胺基含量用水杨醛法测定,首先用紫外分光光度计在 255 nm 处测定水杨醛的乙腈溶液的吸光度,得到水杨醛的标准曲线。然后将多孔聚脲微球加入到水杨醛乙腈溶液中,水杨醛与多孔聚脲微球的胺基反应后,离心分离微球,测定上清液中水杨醛含量,从而得到与多孔聚脲微球反应的水杨醛的质量,计算得到聚脲多孔微球的胺基含量。

[0041] 实施例 1

向 250 mL 耐压玻璃反应瓶中,依次加入 3 g IPDI、1.5 g 固含量为 40% 的  $\text{SiO}_2$  乳液(粒径为 150 nm)、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水 / 丙酮质量比为 3 : 7,体系总质量为 100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水浴振荡器中 30°C 下进行聚合,固定振荡频率为 140 osc/min,聚合时间为 4 h。反应结束后将反应体系进行离心分离并用水 - 丙酮 (质量比为 3 : 7) 混合溶液洗涤 3 次去除低聚物得到  $\text{SiO}_2$ /聚脲复合微球,其扫描电镜 (SEM) 照片见图 1,图 1 中复合微球表面可见  $\text{SiO}_2$  粒子模板,表明  $\text{SiO}_2$  确实与聚脲形成了  $\text{SiO}_2$ /聚脲复合微球。。

[0042] 将得到的  $\text{SiO}_2$ /聚脲复合微球放于盛有 50 mL 浓度为 2 mol/L NaOH 水溶液的玻璃反应瓶中,并在 30°C 恒温水浴振荡器中对  $\text{SiO}_2$  溶解,时间为 24 h,固定振荡频率为 140 osc/min。之后再用水 - 丙酮 (质量比为 15 : 85) 混合溶液反复洗涤 3 次,收集沉淀,在 70°C 下恒温干燥至恒重得到多孔聚脲微球,其 SEM 照片见图 2,图 2 可见得到的聚脲微球粒径均一,表面分布孔径大小均匀的孔。

[0043] 所得多孔聚脲微球的产率为 81.97%,粒径为 7.175  $\mu\text{m}$ ,粒径分布系数为 1.001,胺基含量为 0.15 mmol/cm<sup>3</sup>。

[0044] 实施例 2

向 250 mL 耐压玻璃反应瓶中,依次加入 4 g IPDI、2 g 固含量为 40% 的  $\text{SiO}_2$  乳液(粒径为 150 nm)、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水 / 丙酮质量比为 3 : 7,体系总质量为 100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水浴振荡器中 30°C 下进行聚合,固定振荡频率为 140 osc/min,聚合时间为 4 h。反应结束后将

反应体系进行离心分离并用水-丙酮(质量比为3:7)混合溶液洗涤3次去除低聚物得到SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球。

[0045] 随后收集SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球,放于盛有67 mL浓度为2 mol/L NaOH水溶液的玻璃反应瓶中,并在30℃恒温水浴振荡器中对SiO<sub>2</sub>溶解,时间为24 h,固定振荡频率为140 osc/min。之后再用水-丙酮(质量比为15:85)混合溶液反复洗涤3次,收集沉淀,在70℃下恒温干燥至恒重得到多孔聚脲微球。

[0046] 所得多孔聚脲微球的产率为83.12%,粒径为8.854 μm,粒径分布系数为1.004,胺基含量为0.13 mmol/cm<sup>3</sup>。

#### [0047] 实施例3

向250 mL耐压玻璃反应瓶中,依次加入7 g IPDI、3.5 g固含量为40%的SiO<sub>2</sub>乳液(粒径为150 nm)、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水/丙酮质量比为3:7,体系总质量为100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水浴振荡器中30℃下进行聚合,固定振荡频率为140 osc/min,聚合时间为4 h。反应结束后将反应体系进行离心分离并用水-丙酮(质量比为3:7)混合溶液洗涤3次去除低聚物得到SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球。

[0048] 随后收集SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球,放于盛有117 mL浓度为2 mol/L NaOH水溶液的玻璃反应瓶中,并在30℃恒温水浴振荡器中对SiO<sub>2</sub>溶解,时间为24 h,固定振荡频率为140 osc/min。之后再用水-丙酮(质量比为15:85)混合溶液反复洗涤3次,收集沉淀,在70℃下恒温干燥至恒重得到多孔聚脲微球,其SEM照片见图3,图3可见得到的聚脲微球粒径均一,表面分布孔径大小均匀的孔。

[0049] 所得多孔聚脲微球的产率为88.76%,粒径为2.400 μm,粒径分布系数为1.001,胺基含量为0.15 mmol/cm<sup>3</sup>。

#### [0050] 实施例4

向250 mL耐压玻璃反应瓶中,依次加入8 g IPDI、1 g固含量为40%的SiO<sub>2</sub>乳液(粒径为150 nm)、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水/丙酮质量比为3:7,体系总质量为100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水浴振荡器中30℃下进行聚合,固定振荡频率为140 osc/min,聚合时间为4 h。反应结束后将反应体系进行离心分离并用水-丙酮(质量比为3:7)混合溶液洗涤3次去除低聚物得到SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球。

[0051] 随后收集SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球,放于盛有35 mL浓度为2 mol/L NaOH水溶液的玻璃反应瓶中,并在30℃恒温水浴振荡器中对SiO<sub>2</sub>溶解,时间为24 h,固定振荡频率为140 osc/min。之后再用水-丙酮(质量比为15:85)混合溶液反复洗涤3次,收集沉淀,在70℃下恒温干燥至恒重得到多孔聚脲微球。

[0052] 所得多孔聚脲微球的产率为93.51%,粒径为1.880 μm,粒径分布系数为1.023,胺基含量为0.18 mmol/cm<sup>3</sup>。

#### [0053] 实施例5

向250 mL耐压玻璃反应瓶中,依次加入3 g IPDI、2.25 g固含量为40%的SiO<sub>2</sub>乳液(粒径为150 nm)、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水/丙酮质量比为3:7,体系总质量为100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水

浴振荡器中 30℃ 下进行聚合,固定振荡频率为 140 osc/min,聚合时间为 4 h。反应结束后将反应体系进行离心分离并用水-丙酮(质量比为 3:7)混合溶液洗涤 3 次去除低聚物得到 SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球。

[0054] 随后收集 SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球,放于盛有 75 mL 浓度为 2 mol/L NaOH 水溶液的玻璃反应瓶中,并在 30℃ 恒温水浴振荡器中对 SiO<sub>2</sub> 溶解,时间为 24 h,固定振荡频率为 140 osc/min。之后再用水-丙酮(质量比为 15:85)混合溶液反复洗涤 3 次,收集沉淀,在 70℃ 下恒温干燥至恒重得到多孔聚脲微球。

[0055] 所得多孔聚脲微球的产率为 81.17%,粒径为 5.804 μm,粒径分布系数为 1.003,胺基含量为 0.15 mmol/cm<sup>3</sup>。

#### [0056] 实施例 6

向 250 mL 耐压玻璃反应瓶中,依次加入 3 g IPDI、7.5 g 固含量为 40% 的 SiO<sub>2</sub> 乳液(粒径为 150 nm)、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水/丙酮质量比为 3:7,体系总质量为 100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水浴振荡器中 30℃ 下进行聚合,固定振荡频率为 140 osc/min,聚合时间为 4 h。反应结束后将反应体系进行离心分离并用水-丙酮(质量比为 3:7)混合溶液洗涤 3 次去除低聚物得到 SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球。

[0057] 随后收集 SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球,放于盛有 250 mL 浓度为 2 mol/L NaOH 水溶液的玻璃反应瓶中,并在 30℃ 恒温水浴振荡器中对 SiO<sub>2</sub> 溶解,时间为 24 h,固定振荡频率为 140 osc/min。之后再用水-丙酮(质量比为 15:85)混合溶液反复洗涤 3 次,收集沉淀,在 70℃ 下恒温干燥至恒重得到多孔聚脲微球。

[0058] 所得多孔聚脲微球的产率为 81.65%,粒径为 5.083 μm,粒径分布系数为 1.006,胺基含量为 0.12 mmol/cm<sup>3</sup>。

#### [0059] 实施例 7

向 250 mL 耐压玻璃反应瓶中,依次加入 3 g IPDI、1.5 g 固含量为 40% 的 SiO<sub>2</sub> 乳液(粒径为 150 nm)、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水/丙酮质量比为 3:7,体系总质量为 100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水浴振荡器中 40℃ 下进行聚合,固定振荡频率为 140 osc/min,聚合时间为 4 h。反应结束后将反应体系进行离心分离并用水-丙酮(质量比为 3:7)混合溶液洗涤 3 次去除低聚物得到 SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球,

收集 SiO<sub>2</sub>/聚脲复合微球,将其放于盛有 50 mL 浓度为 2 mol/L NaOH 水溶液的玻璃反应瓶中,并在 30℃ 恒温水浴振荡器中对 SiO<sub>2</sub> 溶解,时间为 24 h,固定振荡频率为 140 osc/min。之后再用水-丙酮(质量比为 15:85)混合溶液反复洗涤 3 次,收集沉淀,在 70℃ 下恒温干燥至恒重得到多孔聚脲微球,其 SEM 照片见图 4,图 4 可见得到的聚脲微球粒径均一,表面分布孔径大小均匀的孔。

[0060] 所得多孔聚脲微球的产率为 81.71%,粒径为 7.015 μm,粒径分布系数为 1.002,胺基含量为 0.13 mmol/cm<sup>3</sup>。

[0061] 以下利用 CN102643402 中所述制备方法,采用与实施例 1 和实施例 7 相同的聚合反应条件,进行以下两次对比实施例,结果如下:

#### 对比实施例 1



向 250 mL 耐压玻璃反应瓶中,依次加入 3 g IPDI、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水/丙酮质量比为 3:7,体系总质量为 100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水浴振荡器中 30℃ 下进行聚合,固定振荡频率为 140 osc/min,聚合时间为 4 h。反应结束后将反应体系进行离心分离并用水-丙酮(质量比为 3:7)混合溶液洗涤 3 次去除低聚物得到聚脲微球,其 SEM 照片见图 5,图 5 表明利用对比实施例 1 方法(即与实施例 1 聚合反应条件相同,没有加 SiO<sub>2</sub> 粒子作模板)得到的聚脲微球表面没有孔。

[0062] 所得聚脲微球的产率为 81.02%,粒径为 4.092 μm,粒径分布系数为 1.050,胺基含量为 0.07 mmol/cm<sup>3</sup>。

[0063] 对比实施例 2

向 250 mL 耐压玻璃反应瓶中,依次加入 3 g IPDI、丙酮、二次蒸馏水,保持体系中水/丙酮质量比为 3:7,体系总质量为 100 g,使用超声波发生器将反应瓶中物质超声分散均匀后,密封反应瓶,将反应瓶置于恒温水浴振荡器中 40℃ 下进行聚合,固定振荡频率为 140 osc/min,聚合时间为 4 h。反应结束后将反应体系进行离心分离并用水-丙酮(质量比为 3:7)混合溶液洗涤 3 次去除低聚物得到聚脲微球,所得聚脲微球粒径大小不一,其 SEM 照片见图 6,图 6 表明利用对比实施例 2 方法(即与实施例 7 聚合反应条件相同,没有加 SiO<sub>2</sub> 粒子作模板)得到的聚脲微球大小不均,且没有孔。

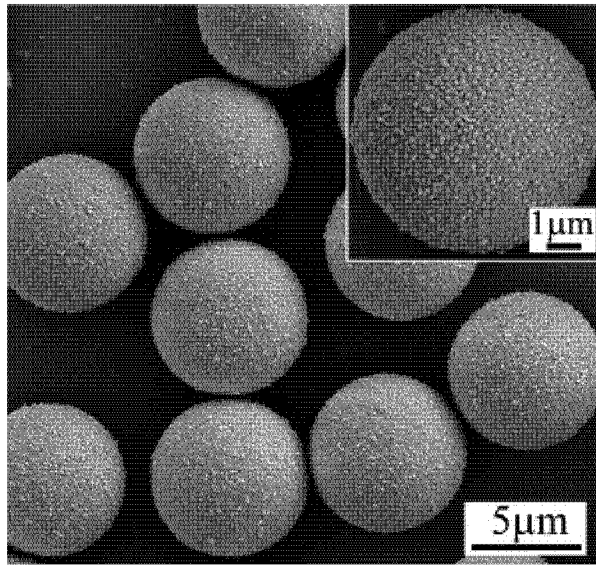


图 1

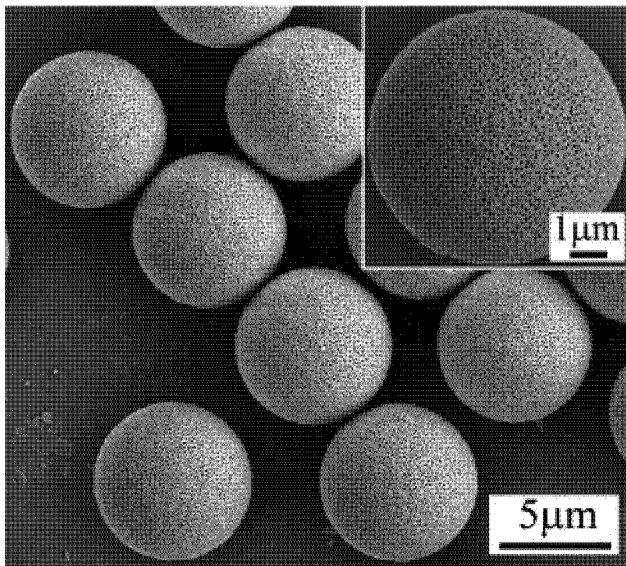


图 2

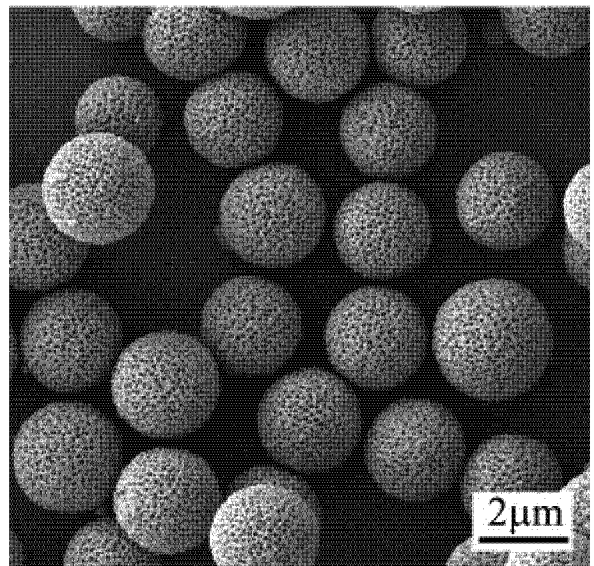


图 3

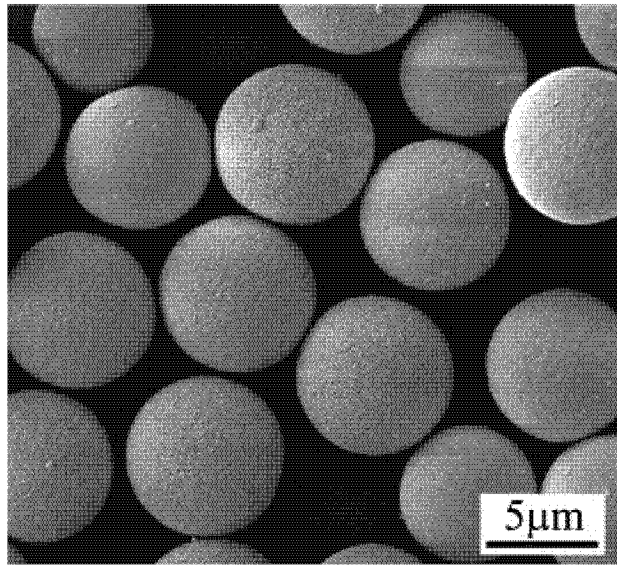


图 4

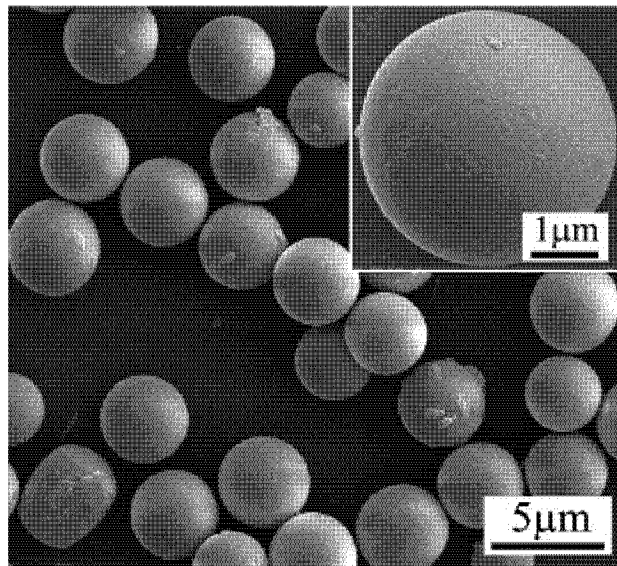


图 5

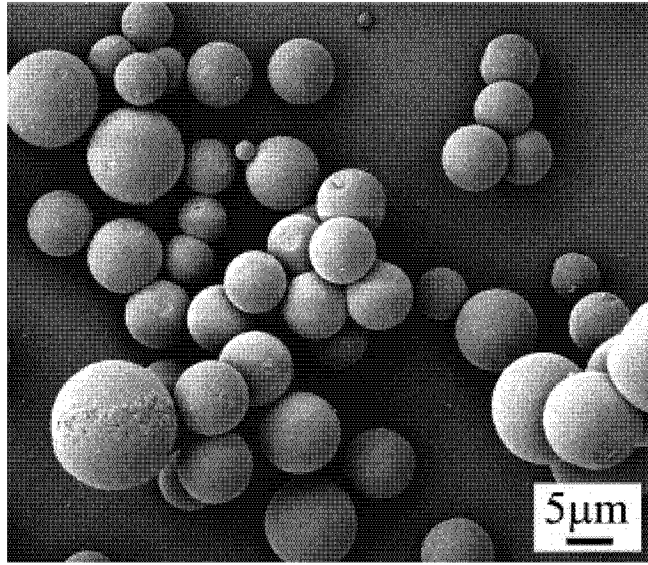


图 6