



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102268141 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 201110129759. 6

C08L 67/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 18

C08L 29/04 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 邓鹏飏 尹园

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08J 9/28 (2006. 01)

C08J 3/28 (2006. 01)

C08L 23/06 (2006. 01)

C08L 23/12 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C08L 53/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种中空多孔材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种中空多孔材料的制备方法,该方法通过对结晶区与非晶区相互贯穿的树脂基材料辐射,使树脂基材料的非晶区发生交联;同时,由于树脂基材料的结晶区结构规整,在辐射过程中比较稳定,很难形成交联结构,因此,在凝胶抽提时,树脂基材料的结晶区溶解在溶剂中,非晶区不溶解,从而制备得到了中空多孔材料。与现有技术相比,本发明采用辐射交联-凝胶法,无需进行高分子合成,制备得到中空多孔高分子材料。实验结果表明,本发明制备的中空多孔材料的材料密度为 0.437 ~ 1.013g/cm³,平均孔径为 0.82 ~ 11.1 μm。

1. 一种中空多孔材料的制备方法,包括以下步骤:

将树脂基材料加热熔融,冷却,然后在 30 ~ 150℃ 下退火处理,所述树脂基材料为辐射交联型高分子材料或辐射裂解型高分子材料体系;

利用钴 60 或电子加速器对退火处理后的树脂基材料进行辐射;

利用有机溶剂对所述辐射后的树脂基材料进行凝胶抽提,得到树脂凝胶;

将所述树脂凝胶洗涤,干燥,退火,得到中空多孔材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述加热熔融的温度为 120 ~ 220℃。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述在 30 ~ 150℃ 下退火处理的退火时间为 30 ~ 60 分钟。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述辐射交联型高分子材料为聚乙烯、聚丙烯、乙烯-辛烯共聚物或氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述辐射裂解型高分子材料体系为辐射裂解型高分子和交联助剂,

所述辐射裂解型高分子为乙烯-乙烯醇共聚物、聚乳酸或聚乙烯醇;

所述交联助剂为三烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或二缩三丙二醇二丙烯酸酯。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述辐射裂解型高分子和交联助剂的质量比为 100 : (0.1 ~ 5)。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述辐射剂量为 30 ~ 150kGy。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述辐射剂量为 50 ~ 100kGy。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为二甲苯、六氟异丙醇或氯仿。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述将树脂凝胶洗涤,干燥,退火具体为:

将树脂凝胶洗涤,干燥,在 100 ~ 120℃ 下退火 1 ~ 3 小时。

一种中空多孔材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及中空多孔材料技术领域,更具体地说,涉及一种中空多孔材料的制备方法。

背景技术

[0002] 中空多孔材料是外壳存在若干通孔、内核为空心的一类材料,按孔径大小可以分为微孔材料(孔径小于 2nm)、介孔材料(孔径为 2~50nm)和宏孔材料(孔径大于 50nm)。中空多孔材料由于具有特殊的结构,在药物存储与释放、催化剂载体、组织工程材料、选择性分离膜等医药及化工领域具有广阔的应用前景。

[0003] 中空多孔材料分为无机中空多孔材料和有机中空多孔材料。无机中空多孔材料的制备工艺较为成熟,如添加造孔剂工艺、有机泡沫浸渍工艺、发泡工艺、溶胶-凝胶工艺等。

[0004] 与无机中空多孔材料相比,有机中空多孔材料的报道较少,目前制备有机中空多孔材料的方法包括乳液模板法和乳化剂自组装法等。20 世纪 80 年代,联合利华开展了采用乳液模板法制备中空多孔材料方面的研究,例如,Barby D 等人以苯乙烯、二乙烯基苯单体为连续相,水为分散相,获得高内相乳液,通过对连续相的聚合,得到中空多孔的聚合物材料(Eur. Pat. 60138[P], 1982)。He X 等人利用乳化剂粒子在胶束表面,采用乳化剂自组装法分别制备了中空多孔的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚醋酸乙烯酯(PVAc)粒子(Chemistry of Materials 2005, 17:5891-5892[J])。该方法在有机溶剂中先制备磺化的聚苯乙烯乳化剂粒子,然后将其加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体或醋酸乙烯酯(VAc)单体与水的混合物中,通过乳化剂粒子在单体液滴表面的聚集,形成单体胶束;乳化剂粒子溶胀后,使得单体液滴形成内部空心,表面多孔的结构;最后,对体系进行高能射线辐射使 MMA 或 VAc 单体聚合,洗去乳化剂粒子,得到中空多孔的聚合物粒子。

[0005] 但是,上述报道的有机中空多孔材料的制备方法均为高分子合成法,该方法采用的高分子合成设备较为复杂,且在合成过程中需要使用大量的有机溶剂,对人体及环境存在一定的危害。本发明人考虑,提供一种中空多孔材料的制备方法,该方法无需进行高分子合成,制备得到中空多孔高分子材料。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种中空多孔材料的制备方法,该方法无需进行高分子合成,制备得到中空多孔高分子材料。

[0007] 本发明提供一种中空多孔材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将树脂基材料加热熔融,冷却,然后在 30~150℃下退火处理,所述树脂基材料为辐射交联型高分子材料或辐射裂解型高分子材料体系;

[0009] 利用钴 60 或电子加速器对退火处理后的树脂基材料进行辐射;

[0010] 利用有机溶剂对所述辐射后的树脂基材料进行凝胶抽提,得到树脂凝胶;

[0011] 将所述树脂凝胶洗涤,干燥,退火,得到中空多孔材料。

- [0012] 优选的,所述加热熔融的温度为 120 ~ 220℃。
- [0013] 优选的所述在 30 ~ 150℃下退火处理的退火时间为 30 ~ 60 分钟。
- [0014] 优选的,所述辐射交联型高分子材料为聚乙烯、聚丙烯、乙烯-辛烯共聚物或氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。
- [0015] 优选的,所述辐射裂解型高分子材料体系为辐射裂解型高分子和交联助剂,
- [0016] 所述辐射裂解型高分子为乙烯-乙烯醇共聚物、聚乳酸或聚乙烯醇;
- [0017] 所述交联助剂为三烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或二缩三丙二醇二丙烯酸酯。
- [0018] 优选的,所述辐射裂解型高分子和交联助剂的质量比为 100 : (0.1 ~ 5)。
- [0019] 优选的,所述辐射剂量为 30 ~ 150kGy。
- [0020] 优选的,所述辐射剂量为 50 ~ 100kGy。
- [0021] 优选的,所述有机溶剂为二甲苯、六氟异丙醇或氯仿。
- [0022] 优选的,所述将树脂凝胶洗涤,干燥,退火具体为:
- [0023] 将树脂凝胶洗涤,干燥,在 100 ~ 120℃下退火 1 ~ 3 小时。
- [0024] 本发明提供一种中空多孔材料的制备方法,该方法通过对结晶区与非晶区相互贯穿的树脂基材料辐射,使树脂基材料的非晶区发生交联;同时,由于树脂基材料的结晶区结构规整,在辐射过程中比较稳定,很难形成交联结构,因此,在凝胶抽提时,树脂基材料的结晶区溶解在溶剂中,非晶区不溶解,从而制备得到了中空多孔材料。与现有技术相比,本发明采用辐射交联-凝胶法,无需进行高分子合成,制备得到中空多孔高分子材料。实验结果表明,本发明制备的中空多孔材料的材料密度为 0.437 ~ 1.013g/cm³,平均孔径为 0.82 ~ 11.1 μm。

具体实施方式

[0025] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0026] 本发明公开了一种中空多孔材料的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 将树脂基材料加热熔融,冷却,在 30 ~ 150℃下退火处理,所述树脂基材料为辐射交联型高分子材料或辐射裂解型高分子材料体系;

[0028] 利用钴 60 或电子加速器对退火处理后的树脂基材料进行辐射;

[0029] 利用有机溶剂对所述辐射后的树脂基材料进行凝胶抽提,得到树脂凝胶;

[0030] 将所述树脂凝胶洗涤,干燥,退火,得到中空多孔材料。

[0031] 本发明中,所述树脂基材料为辐射交联型高分子材料或辐射裂解型高分子材料体系,其中,所述辐射交联型高分子材料优选为聚乙烯、聚丙烯、乙烯-辛烯共聚物或氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;所述辐射裂解型高分子材料体系为辐射裂解型高分子和交联助剂,所述辐射裂解型高分子为乙烯-乙烯醇共聚物、聚乳酸或聚乙烯醇,所述交联助剂为三烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、邻苯

二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯或二缩三丙二醇二丙烯酸酯。本发明中，所述辐射裂解型高分子和交联助剂的质量比优选为 100 : (0.1 ~ 5)，更优选为 100 : (1 ~ 5)，最优选为 100 : (3 ~ 5)。

[0032] 按照本发明，所述将树脂基材料加热熔融的温度优选为 120 ~ 220℃，更优选为 140 ~ 190℃，最优选为 170 ~ 190℃。所述冷却方法优选采用液氮冷却。所述在 30 ~ 150℃ 下退火处理的退火温度优选为 50 ~ 130℃，更优选为 70 ~ 120℃。所述在 30 ~ 150℃ 下退火处理的退火时间优选为 30 ~ 60 分钟，更优选为 40 ~ 60 分钟。本发明通过冷却和退火处理等步骤，控制了树脂基材料的结晶度。

[0033] 本发明中，退火处理后，利用钴 60 或电子加速器对退火处理后的树脂基材料进行辐射，所述辐射剂量优选为 30 ~ 150kGy，更优选为 50 ~ 100kGy。树脂基材料的内部结晶区与非晶区是相互贯穿，当树脂基材料在射线中辐射时，非晶区易于发生交联，形成不溶不融的三维网络结构；晶区结构规整，辐照过程中比较稳定，其内部很难形成交联结构，因此，本发明通过辐射条件的变化，将交联主要控制在树脂基材料的非晶区。

[0034] 本发明利用有机溶剂对所述辐射后的树脂基材料进行凝胶抽提，所述有机溶剂优选为二甲苯、六氟异丙醇或氯仿。在对树脂基材料进行凝胶抽提时，结晶区由于未形成交联，溶解在有机溶剂中，而非晶区不溶解，因此，结晶区溶解后得到了孔与孔相互贯穿的高分子多孔材料。

[0035] 按照本发明，所述将树脂凝胶洗涤，干燥，退火具体为：将树脂凝胶洗涤，干燥，在 100 ~ 120℃ 下退火 1 ~ 3 小时。本发明通过该退火处理，使制备得到的高分子多孔材料的孔形状规则，尺寸均一。

[0036] 本发明提供一种中空多孔材料的制备方法，该方法通过对结晶区与非晶区相互贯穿的树脂基材料辐射，使树脂基材料的非晶区发生交联；同时，由于树脂基材料的结晶区结构规整，在辐射过程中比较稳定，很难形成交联结构，因此，在凝胶抽提时，树脂基材料的结晶区溶解在溶剂中，非晶区不溶解，从而本发明制备得到了中空多孔材料。与现有技术相比，本发明采用辐射交联-凝胶法，无需进行高分子合成，制备得到中空多孔高分子材料。

[0037] 本发明是采用高分子加工方法，无需进行高分子合成，从而对设备要求不高，工艺简单易操作，易于实现批量化生产。而且本发明提供的制备方法采用的有机溶剂比较单一，用量也较少，可以完全回收再利用，对环境的危害较小。

[0038] 为了进一步说明本发明的技术方案，下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求的限制。

[0039] 实施例 1

[0040] 将高密度聚乙烯颗粒倒入转矩流变仪中，在 140℃ 下进行熔融，然后将熔融的物料取出，迅速置于液氮中冷却，在烘箱中于 50℃ 下退火 30 分钟；

[0041] 将退火后的高密度聚乙烯放置在钴 60 源中进行辐射使其交联，吸收剂量为 50kGy；

[0042] 用二甲苯对辐射后的高密度聚乙烯进行凝胶抽提，时间为 30 小时，得到树脂凝胶；

[0043] 将所述树脂凝胶用乙醇反复洗涤，干燥，最后在 100℃ 下退火 2 小时，得到中空多

孔的高密度聚乙烯材料。通过扫描电子显微镜测试测定其材料密度、平均孔径,具体数据如表 1 所示。

[0044] 实施例 2

[0045] 将乙烯链段含量为 44%、质量配比为 100 : 5 的乙烯-乙烯醇共聚物与三烯丙基异氰脲酸酯混合物在 190℃ 下于转矩流变仪中进行熔融共混,然后将熔融的物料取出,迅速置于液氮中冷却,在烘箱中于 130℃ 下退火 30 分钟;

[0046] 利用电子加速器对退火后的物料中进行辐射使其交联,吸收剂量为 100kGy ;

[0047] 用六氟异丙醇对辐射后的物料进行凝胶抽提,时间为不少于 30 小时,得到树脂凝胶;

[0048] 将所述树脂凝胶用乙醇反复洗涤,干燥,最后在 110℃ 下退火 2 小时,得到中空多孔的乙烯-乙烯醇共聚物材料。通过扫描电子显微镜测试测定其材料密度、平均孔径,具体数据如表 1 所示。

[0049] 实施例 3

[0050] 将乙烯链段含量为 44%、质量配比为 100 : 5 的乙烯-乙烯醇共聚物与三烯丙基异氰脲酸酯混合物在 190℃ 下于双螺杆挤出机中熔融共混,然后将熔融的物料取出,迅速置于液氮中冷却,在烘箱中在 100℃ 退火 60 分钟;

[0051] 利用电子加速器对退火后的物料中进行辐射使其交联,吸收剂量为 150kGy ;

[0052] 用六氟异丙醇对辐射后的物料进行凝胶抽提,时间不少于 30 小时,得到树脂凝胶;

[0053] 将所述树脂凝胶用乙醇反复洗涤,干燥,最后在 110℃ 下退火 2 小时,得到中空多孔的乙烯-乙烯醇共聚物材料。通过扫描电子显微镜测试测定其材料密度、平均孔径,具体数据如表 1 所示。

[0054] 实施例 4

[0055] 首先将质量配比为 100 : 3 的聚乳酸与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯混合物于 170℃ 下在转矩流变仪中进行熔融共混,然后将熔融的物料取出,迅速置于液氮中冷却,在烘箱中在 80℃ 下退火 120 分钟;

[0056] 将退火后的物料在钴 60 源中进行辐照使其交联,剂量为 30kGy ;

[0057] 用氯仿对辐射后的物料进行凝胶抽提,时间为不少于 30 小时,得到树脂凝胶;

[0058] 将所述树脂凝胶用乙醇反复洗涤,干燥,最后在 120℃ 下对凝胶材料退火 2 小时,得到中空多孔的聚乳酸材料。通过扫描电子显微镜测试测定其平均孔径,具体数据如表 1 所示。

[0059] 表 1. 实施例 1 ~ 4 所制备中空多孔材料的性能结果

	实施例	材料密度(g/cm ³)	平均孔径(μm)
	1	0.437	4.6
[0060]	2	0.479	11.1
	3	0.684	6.7
	4	1.013	0.82

[0061] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。