

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051633.X

[51] Int. Cl.

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01)

C08F 220/44 (2006.01)

[43] 公开日 2009年5月20日

[11] 公开号 CN 101434673A

[22] 申请日 2008.12.22

[21] 申请号 200810051633.X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 周光远 雷金化

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称

一种单分散多孔聚合物微球的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种单分散多孔聚合物微球的制备方法。在两步种子溶胀聚合的第二步溶胀之后实施分离残余单体技术，可以避免微球发生聚集和次级粒子的生成，大大提高两步种子溶胀聚合制备单分散多孔聚合物微球的稳定性。用本发明涉及的两步种子溶胀聚合稳定地制备了如下单分散多孔聚合物微球，聚苯乙烯共聚二乙烯基苯 P(St-co-DVB) 简称 PSD、聚苯乙烯共聚二乙烯基苯共聚甲基丙烯酸甲酯 P(St-co-DVB-co-MMA) 简称 PSDM、聚苯乙烯共聚二乙烯基苯共聚丙烯腈 P(St-co-DVB-co-AN) 简称 PSDA，其中，St 为苯乙烯，DVB 为二乙烯基苯，MMA 为甲基丙烯酸甲酯，AN 为丙烯腈，co 代表共聚。通过本方法制备的单分散多孔微球 PSDA，见附图。

1. 一种稳定制备单分散多孔聚合物微球的方法，其特征在于步骤和条件如下：

所述的一种单分散多孔聚合物微球为聚苯乙烯、二乙烯基苯和丙烯腈共聚物；

1)、线性聚苯乙烯种子微球的制备

在装有机械搅拌，回流冷凝管，氮气导管，温度检测装置的四口反应器中加入重量配比为 10：44：44：0.1：2 的苯乙烯、乙醇、乙二醇独甲醚、偶氮二异丁腈和聚乙烯吡咯烷酮 PVP K-30 进行搅拌，搅拌速度为 60~120rpm，氮气保护下水浴 60~80℃ 聚合 12~24h，反应结束后，将反应液通过离心沉降，去除上层液体，将沉淀分别用乙醇、水洗涤，在真空干燥箱中干燥，得到粒径均一的线性聚苯乙烯种子微球；

2)、两步种子溶胀聚合制备单分散多孔有机高分子微球

(1) 配置0.25wt%十二烷基磺酸钠的乙醇水溶液，得到分散液；所述的乙醇水是溶剂，由质量比5：1的乙醇：水组成；

(2) 用分散液分散聚苯乙烯种子，其中聚苯乙烯种子：分散液的质量比为0.5：10~30，超声分散5~20min，得到种子乳液；

(3) 用分散液分散1-氯十二烷助溶胀剂，其中1-氯十二烷助溶胀剂：分散液质量比为0.5：20~40，超声分散10~60min，得到助溶胀剂乳液；

(4) 将分散好的种子乳液和分散好的助溶胀剂乳液混合，置于装

有机械搅拌，回流冷凝管，氮气导管，温度检测装置的四口反应器中，于25~35℃，80~120rpm下溶胀8~24h，进行第一步溶胀，得到活化种子乳液；

(5) 用分散液分散混合单体、引发剂、致孔剂；其中，混合单体、引发剂、致孔剂、分散液质量比为10：0.1：10：30~60，所述的混合单体由苯乙烯、二乙烯基苯和其他烯烃组成，各单体所占比例不限；引发剂是过氧化二苯甲酰；致孔剂为甲苯、正庚烷或其他惰性溶剂，各致孔剂所占比例不限，超声分散10~60min，得到混合单体、引发剂和致孔剂乳液；所述的其他惰性溶剂包括有机酸、醇、酯、芳香族溶剂或具有12个碳的任选取代脂肪族烃类；

(6) 第一步溶胀结束后，将分散好的混合单体、引发剂、致孔剂乳液加入到活化种子乳液中，于25~35℃，80~120rpm下溶胀8~24h，进行第二步溶胀，得到溶胀微球乳液；

(7) 配置5wt%PVP K-30水溶液，得到稳定剂溶液；

(8) 第二步溶胀结束后，将溶胀微球乳液转移至分液漏斗中静置分层，除去未溶胀的残存单体，将分离后的溶胀微球乳液转移至四口反应器中，按照稳定剂溶液：分离后的溶胀微球乳液质量比2：1加入5wt%PVP K-30稳定剂溶液，氮气保护下水浴60~80℃聚合12~24h，反应结束后将反应液离心沉降，去除上层液体，将沉淀分别用乙醇、水洗涤，用二氯甲烷抽提，真空干燥，得到单分散多孔有机高分子微球。

一种单分散多孔聚合物微球的制备方法

技术领域

本发明涉及一种单分散多孔聚合物微球的制备方法，具体涉及两步种子溶胀聚合制备多孔微球的方法。

技术背景

尺寸可控的单分散多孔聚合物微球广泛应用于色谱柱填料、离子交换树脂、生物分离和催化剂载体等领域。多孔微球的制备方法较多，如悬浮聚合、分散聚合、种子溶胀聚合、SPG膜乳化法等。悬浮聚合能够制备粒径为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 的多孔微球，该法制备较简单易行，然而悬浮聚合法油滴的尺寸和尺寸分布是通过搅拌速度来控制的，由于油滴尺寸很不均匀，所以用悬浮聚合得到的粒子通常单分散性较差。分散聚合法能够得到单分散性好的微球，但不太容易得到多孔结构的微球。以分散聚合制备聚苯乙烯为例，在其中引入第二单体比较困难，少量第二单体能够使粒径分布变宽，粒子形态不规则。Winnik等人提出在粒子成核后加入第二单体，避开成核期从而减少第二单体对核的影响，这一改进起到一定的作用，但第二单体的含量也相对有限。20世纪八十年代Ugelstad等基于提高色谱柱柱效提出了两步种子溶胀法，该体系由种子微球（或种子液滴）、助溶胀剂、单体（或单体液滴）、分散相、引发剂和稳定剂等组成。为了制备交联多孔微球，还需要加入交联剂和致孔剂。具体方法是先将助溶胀剂导入种子微球

中活化种子微球，接着加入单体继续溶胀，溶胀结束后加入稳定剂升温聚合，最后将聚合体系离心分离，所得粒子经适当溶剂抽提即得到多孔聚合物微球。该方法制备的微球粒径均一，可拓展性强，应用前景广泛，已有相关专利发表，如专利 CN1927899A 中介绍了利用该方法制备 P (St-co-DVB-co-EGDMA)，以及专利 CN101045755A 中介绍了利用该方法制备表面官能化的无孔或多孔高分子微球。另外纳迪尔生物技术公司对该方法进行了改进，它们采用乙酸丁酯代替经典的二氯甲烷清洗所得聚合物微球，见专利 CN1311005C。

在两步种子溶胀聚合实施过程中，种子的溶胀是一个较难控制的过程，在实际应用该方法的时候，反应体系经常发生聚集，容易生成次级粒子。

发明内容

为了克服现有技术的不足，本发明提供了一种单分散多孔聚合物微球的制备方法：

所述的一种单分散多孔聚合物微球为聚苯乙烯、二乙烯基苯和丙烯腈共聚物；

1)、线性聚苯乙烯种子微球的制备

在装有机械搅拌，回流冷凝管，氮气导管，温度检测装置的四口反应器中加入重量配比为 10：44：44：0.1：2 的苯乙烯、乙醇、乙二醇独甲醚、偶氮二异丁腈和聚乙烯吡咯烷酮 PVP K-30 进行搅拌，搅拌速度为 60~120rpm，氮气保护下水浴 60~80℃ 聚合 12~24h，反应结束后，将反应液通过离心沉降，去除上层液体，将沉淀分别用乙醇、

水洗滌，在真空干燥箱中干燥，得到粒径均一的线性聚苯乙烯种子微球；

2)、两步种子溶胀聚合制备单分散多孔有机高分子微球

(1) 配置0.25wt%十二烷基磺酸钠的乙醇水溶液，得到分散液；所述的乙醇水是溶剂，由质量比5：1的乙醇：水组成；

(2) 用分散液分散聚苯乙烯种子，其中聚苯乙烯种子：分散液的质量比为0.5：10~30，超声分散5~20min，得到种子乳液；

(3) 用分散液分散1-氯十二烷助溶胀剂，其中1-氯十二烷助溶胀剂：分散液质量比为0.5：20~40，超声分散10~60min，得到助溶胀剂乳液；

(4) 将分散好的种子乳液和分散好的助溶胀剂乳液混合，置于装有机械搅拌，回流冷凝管，氮气导管，温度检测装置的四口反应器中，于25~35℃，80~120rpm下溶胀8~24h，进行第一步溶胀，得到活化种子乳液；

(5) 用分散液分散混合单体、引发剂、致孔剂；其中，混合单体、引发剂、致孔剂、分散液质量比为10：0.1：10：30~60，所述的混合单体由苯乙烯、二乙烯基苯和其他烯烃组成，各单体所占比例不限；引发剂是过氧化二苯甲酰；致孔剂为甲苯、正庚烷或其他惰性溶剂，各致孔剂所占比例不限，超声分散10~60min，得到混合单体、引发剂和致孔剂乳液；所述的其他惰性溶剂包括有机酸、醇、酯、芳香族溶剂或具有12个碳的任选取代脂肪族烃类；

(6) 第一步溶胀结束后，将分散好的混合单体、引发剂、致孔剂

乳液加入到活化种子乳液中，于25~35℃，80~120rpm下溶胀8~24h，进行第二步溶胀，得到溶胀微球乳液；

(7) 配置5wt%PVP K-30水溶液，得到稳定剂溶液；

(8) 第二步溶胀结束后，将溶胀微球乳液转移至分液漏斗中静置分层，除去未溶胀的残存单体，将分离后的溶胀微球乳液转移至四口反应器中，按照稳定剂溶液：分离后的溶胀微球乳液质量比2：1加入5wt%PVP K-30稳定剂溶液，氮气保护下水浴60~80℃聚合12~24h，反应结束后将反应液离心沉降，去除上层液体，将沉淀分别用乙醇、水洗涤，用二氯甲烷抽提，真空干燥，得到单分散多孔有机高分子微球。

有益效果：本发明提供了一种稳定制备单分散多孔聚合物微球的方法。在两步种子溶胀聚合的第二步溶胀之后实施分离残余单体技术，可以避免微球发生聚集和次级粒子的生成，大大提高两步种子溶胀聚合制备单分散多孔聚合物微球的稳定性，用本发明涉及的两步种子溶胀聚合稳定地制备了如下单分散多孔聚合物微球，聚苯乙烯共聚二乙烯基苯 P (St-co-DVB) 简称 PSD、聚苯乙烯共聚二乙烯基苯共聚甲基丙烯酸甲酯 P (St-co-DVB-co-MMA) 简称 PSDM、聚苯乙烯共聚二乙烯基苯共聚丙烯腈 P (St-co-DVB-co-AN) 简称 PSDA，其中，St 为苯乙烯，DVB 为二乙烯基苯，MMA 为甲基丙烯酸甲酯，AN 为丙烯腈，co 代表共聚。通过本方法制备的单分散多孔微球 PSDA，见附图。

附图说明

图 1 是用本发明涉及的方法制备的聚苯乙烯共聚二乙烯基苯共

聚丙烯腈的电镜照片。

具体实施方式

实施例1：单分散多孔聚合物PSD微球的制备

(1) 配置0.25wt%十二烷基磺酸钠的乙醇水溶液，所述的乙醇水是溶剂，乙醇：水质量比5：1，得到分散液；

(2) 取25g分散液，加入0.5g聚苯乙烯种子微球，超声分散5~20min，得到种子乳液；

(3) 取25g分散液，加入0.5g 1-氯十二烷助溶胀剂，超声分散10~60min，得到助溶胀剂乳液；

(4) 将分散好的种子乳液和助溶胀剂乳液混合，置于装有机械搅拌，回流冷凝管，氮气导管，温度计的四口反应器中，于30℃，120rpm下溶胀8~24h；进行第一步溶胀，得到活化种子乳液；

(5) 取40g分散液，加入4g苯乙烯、2g二乙烯基苯、0.06g过氧化二苯甲酰、2g甲苯、2g正庚烷，超声分散30min，得到混合单体、引发剂、致孔剂乳液；

(6) 第一步溶胀结束后，将分散好的混合单体、引发剂、致孔剂乳液加入到活化种子乳液中进行第二步溶胀，于30℃120rpm下溶胀8~24h；得到溶胀微球乳液；

(7) 配置5wt%PVP K-30水溶液，得到稳定剂溶液；

(8) 第二步溶胀结束后，将溶胀微球乳液转移至分液漏斗中静置分层，除去未溶胀的残存单体，将分离后的溶胀微球乳液转移至四口反应器中，按照稳定剂溶液：分离后的溶胀微球乳液质量比2：1加入

5wt%PVP K-30稳定剂溶液，氮气保护下水浴60~80℃聚合12~24h，反应结束后将反应液离心沉降，去除上层液体，将沉淀分别用乙醇、水洗涤，用二氯甲烷抽提，真空干燥，即得到4.51μm的单分散多孔聚合物PSD微球。

实施例2：单分散多孔聚合物PSDM微球的制备

(1) - (4) 与实例1相同

(5) 取40g 分散液加入3.6g苯乙烯、1.8g二乙烯基苯、0.6g甲基丙烯酸甲酯、0.06g过氧化二苯甲酰、2g甲苯、2g正庚烷，超声分散30min，得到混合单体、引发剂、致孔剂乳液；

(6) - (8) 与实例1相同，即得到4.1μm的单分散多孔聚合物PSDM微球。

实施例3：单分散多孔聚合物PSDA微球的制备

(1) - (4) 与实例1相同

(5) 取40g 分散液加入5g苯乙烯、3g二乙烯基苯、2g丙烯腈、0.1g过氧化二苯甲酰、10g甲苯。超声分散30min，得到混合单体、引发剂、致孔剂乳液；

(6) - (8) 与实例1相同，即得到3.7μm的单分散多孔聚合物PSDA微球。



图 1