



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110183565 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 201910426046.2

C08F 218/08 (2006.01)

(22) 申请日 2019.05.21

C08F 222/14 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110183565 A

(56) 对比文件

US 2016208128 A1, 2016.07.21

CN 104292378 A, 2015.01.21

CN 101423581 A, 2009.05.06

(43) 申请公布日 2019.08.30

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

审查员 芦玮

(72) 发明人 洪良智 马乔 过新雨 肖美娜

李钰 文思斯

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司

44102

代理人 何淑珍 冯振宁

(51) Int. Cl.

C08F 212/08 (2006.01)

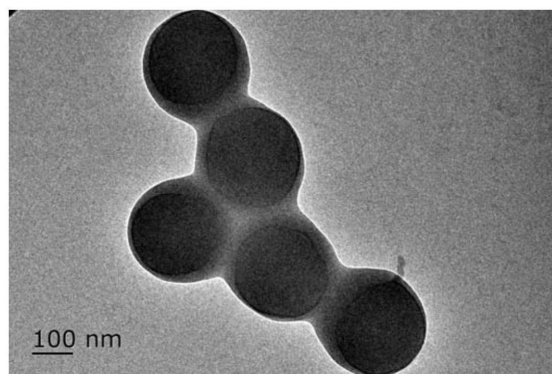
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

一种功能性胶束粒子及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种功能性胶束粒子及其制备方法,属于高分子合成化学领域。所述制备方法包括:以过硫酸钾KPS为引发剂,水为溶剂,在80~90℃进行苯乙烯(St)、醋酸乙烯酯(VAc)和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(AAEM)的无皂乳液聚合,反应结束后于室温冷却获得一种具备核-壳结构的三元共聚物,即所述功能性胶束粒子。本发明提供的St、VAc和AAEM三元共聚的方法,一步即可进行,操作简单,并且聚合时无需外加乳化剂,所获种功能性胶束粒子表面洁净、粒径分布窄且单分散性好;种功能性胶束粒子具备表面浸润性可调的特征,能够为解决油-水界面稳定、反应等问题奠定基础。



1. 一种功能性胶束粒子的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将苯乙烯、醋酸乙烯酯和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯混合均匀,得到混合液;

(2) 将过硫酸钾加入水中,混合均匀,得到过硫酸钾溶液;

(3) 将步骤(2)所述过硫酸钾溶液和水加入步骤(1)所述混合液中,得到反应液,在搅拌状态下通入惰性气体鼓泡,混合均匀,然后在惰性氛围下将反应液升温,进行聚合反应,冷却至室温,冷冻干燥得到共聚物,即所述功能性胶束粒子;

步骤(1)所述苯乙烯、醋酸乙烯酯和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯的摩尔比为(1-3):(1-3) : (0.75-2);

步骤(2)所述过硫酸钾溶液的浓度为0.0076-0.0621mol/mL;

步骤(2)所述过硫酸钾的质量为步骤(1)所述混合液质量的0.45-1.74 %wt;

步骤(3)所述混合液与水的质量体积比为0.01-0.09:1 g/mL。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述在搅拌状态下的搅拌速率为450-600r/min。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述惰性气氛为氮气气氛。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述通入惰性气体鼓泡的时间为25-35分钟,所述惰性气体包括氮气。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述聚合反应的温度为80-90摄氏度,聚合反应的时间为9-23小时。

6. 一种由权利要求1-5任一项所述的制备方法制得的功能性胶束粒子。

一种功能性胶束粒子及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子合成化学领域,具体涉及一种功能性胶束粒子及其制备方法。

背景技术

[0002] 胶束粒子主要通过乳液聚合获得,其基本工艺有间歇聚合、半连续聚合、种子乳液聚合等。间歇聚合是将反应物一次性加入,在反应初始就大量富余的乳化剂,使得种子聚合物和新的胶乳粒的同时生成,导致胶束粒径较小,粒径分布不均。半连续聚合工艺则是使反应体系中无乳化剂剩余,减少了胶乳粒生成数量,但其获得产物单一且粒径较间歇聚合大。种子乳液聚合技术又称为多阶段乳液聚合技术,首先,通过常规乳液聚合制备种子胶乳,然后在种子胶乳存在下进行另一种单体或单体混合物的聚合。该技术乳化剂用量少,总反应时间短,所得乳胶粒的粒径更大、粒径分布较窄。且其在制备核-壳型结的胶束粒子具有很大的优势。2014年,雷亮等采用半连续种子乳液聚合法,成功合成了核-壳型乙酰乙酰基丙烯酸酯聚合物乳液,粒径约为130微米且粒径分布较窄。(参见高校化学工程学报,2014,28,561-565)。随着乳液聚合理论的发展,乳液聚合技术也在不断地发展创新。传统的聚合技术操作繁琐,且乳化剂的存在使乳液在应用过程中存在许多缺点,如耐水性差,附着力差,难于成膜及降低聚合物性能等。(参见Journal of Polymer Research,2002,9,183)在此基础上,具备粒子自组装和操作便捷等特点的无皂乳液聚合技术成为了新的研究热点。由于反应体系中不存在乳化剂的,该技术获得的胶束粒子表面洁净、粒径分布窄且单分散性好。Dziomkina等采用无皂种子乳液聚合,得到了聚合物的粒径在200~500nm的阳离子型胶粒,乳胶粒的直径随着单体浓度的增加而有了明显的增加。(参见Eur Polymer,2006,42,81)该技术为本发明具有核壳结构的两亲性胶束粒子的制备提供了基础。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术存在的上述不足,本发明的目的是提供一种功能性胶束粒子及其制备方法。通过采用无皂乳液聚合,以过硫酸钾为引发剂,将电离的基团链接在单体上。本发明提供的制备方法可一步法制得核-壳粒子,操作简单,所获粒子表面洁净、粒径分布窄且单分散性好。粒子具备表面浸润性可调的特征,为解决油-水界面稳定、反应等问题提供基础。

[0004] 本发明的目的至少通过如下技术方案之一实现。

[0005] 本发明提供的制备方法,是以过硫酸钾为引发剂,以苯乙烯、醋酸乙烯酯和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯作为聚合单体,在无机溶剂介质中进行无皂乳液聚合,聚合温度为80-90℃,反应时间为9-23小时,反应结束后经冷却获得具备核-壳结构的三元共聚物(功能性胶束粒子)。

[0006] 本发明提供的一种功能性胶束粒子的制备方法,包括:在惰性气体保护下,向反应瓶中加入反应单体和引发剂,在无机溶剂体系(介质为去离子水)中反应;聚合完成后,将反应瓶冷却至室温后得到三元共聚物(功能性胶束粒子)。

[0007] 本发明提供了一种功能性胶束粒子的制备方法,具体包括如下步骤:

[0008] (1) 将苯乙烯 (St)、醋酸乙烯酯 (VAc) 和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯 (AAEM) 混合均匀,得到混合液;

[0009] (2) 将过硫酸钾 (KPS) 加入去离子水中,混合均匀,得到过硫酸钾溶液;

[0010] (3) 将步骤 (2) 所述过硫酸钾溶液和水加入步骤 (1) 所述混合液中,得到反应液,在搅拌状态下通入惰性气体鼓泡,混合均匀,然后在惰性氛围下将反应液升温,进行聚合反应,冷却至室温,冷冻干燥得到共聚物,即所述功能性胶束粒子。

[0011] 进一步地,步骤 (1) 所述苯乙烯、醋酸乙烯酯和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯的摩尔比为 (1-3) : (1-3) : (0.75-2)。

[0012] 优选地,步骤 (1) 中,每次加料后进行 10~30min 的磁子搅拌,使反应原料混匀。

[0013] 进一步地,步骤 (2) 所述过硫酸钾溶液的浓度为 0.0076~0.0621mol/mL。

[0014] 进一步地,步骤 (2) 所述过硫酸钾的质量为步骤 (1) 所述混合液质量的 0.45-1.74%wt (重量分数),优选 0.45~1.00%wt。

[0015] 进一步地,步骤 (3) 所述混合液与水的质量体积比为 0.01-0.09:1g/mL,优选 0.05g/mL。

[0016] 进一步地,步骤 (3) 所述在搅拌状态下的搅拌速率为 450-600r/min。

[0017] 进一步地,步骤 (3) 所述惰性气体包括氮气,所述惰性气氛为氮气气氛。

[0018] 进一步地,步骤 (3) 所述通入惰性气体鼓泡的时间为 25-35 分钟。

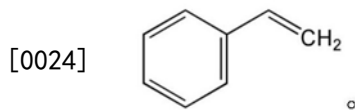
[0019] 进一步地,步骤 (3) 所述聚合反应的温度为 80-90 摄氏度,优选为 90℃,聚合反应的时间为 9-23 小时,优选为 16 小时。

[0020] 进一步地,步骤 (3) 所述聚合反应的引发剂为过硫酸钾 (KPS)。

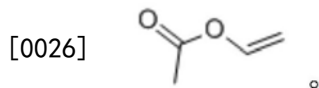
[0021] 优选地,步骤 (2) 所述冷却至室温可以迅速将反应容器置于冷水中将温度降至室温。

[0022] 本发明提供一种由上述的制备方法制得的功能性胶束粒子 (具备核-壳结构的三元共聚物)。

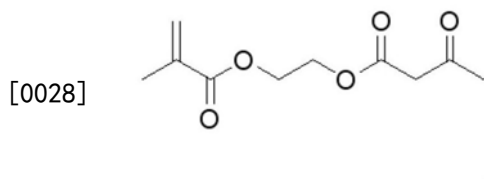
[0023] 进一步地,所述的苯乙烯的结构通式如下:



[0025] 进一步地,所述的醋酸乙烯酯的结构通式如下:



[0027] 进一步地,所述的乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯的结构通式如下:



[0029] 本发明提供的制备方法,所使用的苯乙烯是高分子合成化学中最常见的一类单

体,乙烯基的电子与苯环共轭,该单体不溶于水,易溶于乙醇、乙醚中,在工业上是合成树脂、离子交换树脂及合成橡胶等的重要单体。醋酸乙烯酯由于酯键的存在而具有一定的亲水性,其通过自由基聚合得到的聚合物柔韧且含有较强的结合能力,是一种常用做胶水、油漆和许多工业粘合剂的热塑性聚合物。丙烯酸酯类能自聚或和其他单体共聚,是制造胶粘剂、合成树脂、特种橡胶和塑料的单体,具有活泼的双键,易自聚或共聚,共聚单体可以是其他带双键的不饱和化合物(主要有苯乙烯、丙烯腈、醋酸乙烯、氯乙烯等)。环保水性功能单体材料乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(AAEM)是一种新型甲基丙烯酸单体,其位于端基的双键,使得AAEM极容易发生自由基聚合反应;另一端的乙酰乙酰基团由于双羰基的共轭效应,导致中间的亚甲基上的-H极为活泼,易于发生多种基团反应。这使得AAEM具有毒性低、反应可控、产品性能佳等优点,具有一定的研究价值。

[0030] 苯乙烯和醋酸乙烯酯互不相容且竞聚率相差较大,在共同反应时有利于粒子形成核-壳结构。乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯的加入使三种单体发生共聚,研究表明,获得的粒子壳层中聚醋酸乙烯酯的含量较高,核中聚苯乙烯的含量较高,而聚乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯及共聚物存在于核壳之间充当连接层。各分子链段相互缠绕,具有一定运动性,使得胶束粒子表面的两亲性嵌段处于动态平衡中,故壳层也含有少量的聚苯乙烯,因此获得的粒子表面具备一定的亲疏水特性。

[0031] 本发明提供的制备方法采用的是无皂乳液聚合,在反应过程中完全不加乳化剂,以过硫酸钾为引发剂,将电离的基团链接在单体上。反应可一步法制得核-壳粒子,操作简单,并且聚合时无需外加乳化剂,所获粒子表面洁净、粒径分布窄且单分散性好。粒子具备表面浸润性可调的特征,为解决油-水界面稳定、反应等问题提供基础。

[0032] 本发明可以选用透射电子显微镜(TEM)表征共聚物的结构,选用红外光谱分析(IR)对物质分子进行的分析和鉴定。

[0033] TEM测试时仪器型号可以为JEM-1400plus,选用的染色剂可以为四氧化钌(RuO_4)和磷钨酸(PTA)。

[0034] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和有益效果:

[0035] (1) 本发明提供的功能性胶束粒子,具备表面浸润性可调的特征,能够为解决油-水界面稳定、反应等问题提供物质基础;

[0036] (2) 本发明提供的制备方法,通过一步法获得所述功能性胶束粒子,聚合过程简单;

[0037] (3) 本发明提供的制备方法,以水为反应体系,绿色环保,且可在室温长期保存,性质稳定,方便使用;

[0038] (4) 本发明提供的制备方法,在惰性气体保护下进行,无需外加乳化剂,得到的粒子表面洁净且单分散性好。

附图说明

[0039] 图1为投料比为 $\text{St}:\text{VAc}:\text{AAEM}=1:1:1.5$,KPS质量分数为0.70%wt时制得的功能性胶束粒子(实施例1)的TEM图像;

[0040] 图2为投料比为 $\text{St}:\text{VAc}:\text{AAEM}=1:1:1$,KPS质量分数为0.45%wt时制得的功能性胶束粒子(实施例2)的TEM图像;

[0041] 图3为投料比为 $St:VAc:AAEM=1:1:0.75$,KPS质量分数为 $1.00\%wt$ 时制得的功能性胶束粒子(实施例3)的TEM图像;

[0042] 图4为投料比为 $St:VAc:AAEM=1:1:1.5$,KPS质量分数为 $1.35\%wt$ 时制得的功能性胶束粒子(实施例4)的TEM图像;

[0043] 图5为投料比为 $St:VAc:AAEM=1:2:1$,KPS质量分数为 $1.49\%wt$ 时制得的功能性胶束粒子(实施例6)的TEM图像;

[0044] 图6为投料比为 $St:VAc:AAEM=2:1:1$,KPS质量分数为 $1.75\%wt$ 时制得的功能性胶束粒子(实施例8)的TEM图像;

[0045] 图7为投料比为 $St:VAc:AAEM=1:1:0.75$,KPS质量分数为 $0.62\%wt$ 时制得的功能性胶束粒子(实施例12)的TEM图像。

具体实施方式

[0046] 以下结合附图和实施例对本发明的具体实施作进一步说明,但本发明的实施和保护不限于此。需指出的是,以下若有未特别详细说明之过程,均是本领域技术人员可参照现有技术实现或理解的。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,视为可以通过市售购买得到的常规产品。

[0047] 实施例1

[0048] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0049] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(1.27g,12.15mmol),醋酸乙烯酯(1.05g,12.19mmol)和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(3.89g,18.16mmol),投料比为 $St:VAc:AAEM=1:1:1.5$ (摩尔比),混合均匀得到单体混合液(磁子搅拌,下同);称取过硫酸钾43.5mg,0.161mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到浓度为 $0.032mol/mL$ 的过硫酸钾溶液,过硫酸钾的质量为单体混合液质量的 $0.70\%wt$,将得到的过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中;量取65ml去离子水加到三颈烧瓶中,单体混合液与去离子水质量体积比为 $0.09:1g/mL$,在转速为500r/min的磁子搅拌状态下通入氮气鼓泡30分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到 $90^{\circ}C$;待鼓泡和预热完成,将烧瓶放入油浴锅($90^{\circ}C$)中,在氮气氛围下进行聚合反应(反应时间为17.5小时);反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温,得到共聚物,即所述功能性胶束粒子;将实施例1制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察,结果如图1所示,实施例1制得的共聚物(功能性胶束粒子)没有形成核壳结构,粒子直径为426nm。

[0050] 实施例2

[0051] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0052] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(1.28g,12.26mmol),醋酸乙烯酯(1.25g,14.5mmol)和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(2.55g,11.9mmol),投料比为 $St:VAc:AAEM=1:1:1$ (摩尔比),混合均匀得到单体混合液;称取过硫酸钾(22.8mg,0.084mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到浓度为 $0.0169mol/mL$ 的过硫酸钾溶液,将得到的过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中,过硫酸钾的质量为混合液质量的 $0.45\%wt$;然后量取65ml去离子水加到三颈烧瓶中,单体混合液与去离子水质量体积比为 $0.078:1g/mL$,在转速为500r/min的磁子搅拌状态下通入氮气鼓泡30分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到 $90^{\circ}C$ 。待鼓泡

和预热完成,将三颈烧瓶放入油浴锅(90℃)中,在氮气氛围下进行聚合反应(反应时间为22小时);反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温,得到共聚物,即所述功能性胶束粒子。将实施例2制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察,结果如图2所示,实施例2制得的共聚物(功能性胶束粒子)的中核层直径为227nm,壳层直径为262nm,壳厚为17.5nm。

[0053] 实施例3

[0054] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0055] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(1.25g,11.99mmol),醋酸乙烯酯(1.04g,12.11mmol)和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(1.95g,9.12mmol),投料比为St:VAc:AAEM=1:1:0.75(摩尔比),混合均匀得到单体混合液;称取过硫酸钾(42.4mg,0.157mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到0.0314mol/mL的过硫酸钾溶液,过硫酸钾的质量为单体混合液质量的1.00%wt,将得到的过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中;然后量取120ml去离子水加到三颈烧瓶中,单体混合液与去离子水质量体积比为0.036:1g/mL,在转速为500r/min的磁子搅拌下通入氮气鼓泡30分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到90℃。待鼓泡和预热完成,将烧瓶放入油浴锅(90℃),在氮气氛围下反应23小时(聚合反应);反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温得到共聚物,即所述功能性胶束粒子;将实施例3制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察,结果如图3所示,实施例3制得的共聚物(功能性胶束粒子)中核层直径为237nm,壳层直径为261nm,壳厚为12nm。

[0056] 实施例4

[0057] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0058] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(1.26g,12.11mmol),醋酸乙烯酯(1.04g,12.08mmol)和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(3.88g,18.11mmol),投料比为St:VAc:AAEM=1:1:1.5(摩尔比),磁子搅拌混匀,混合均匀得到单体混合液;称取过硫酸钾(83.9mg,0.3104mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到0.0621mol/mL的过硫酸钾溶液,将得到的过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中,过硫酸钾的质量为单体混合液质量的1.35%wt;然后量取120ml去离子水加到三颈烧瓶中,单体混合液与去离子水质量体积比为0.05:1g/mL,在转速为500r/min的磁子搅拌状态下通入氮气鼓泡30分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到90℃。待鼓泡和预热完成,将烧瓶放入油浴锅(90℃),在氮气氛围下反应16小时(聚合反应);反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温,得到共聚物,即所述功能性胶束粒子。将实施例4制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察,结果如图4所示,实施例4制得的共聚物(功能性胶束粒子)的中核层直径为295nm,壳层直径为421nm,壳厚为63nm。

[0059] 实施例5

[0060] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0061] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(0.16g,1.57mmol),醋酸乙烯酯(0.27g,3.13mmol),乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(0.32g,1.51mmol),投料比为St:VAc:AAEM=1:1:0.75(摩尔比),混合均匀得到单体混合液;称取过硫酸钾(13.2mg,0.05mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到0.0098mol/mL的过硫酸钾溶液,将过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中,过硫酸钾的质量为单体混合液质量的1.74%wt;然后量取65ml去离子水加到三颈

烧瓶中,所述单体混合液与去离子水质量体积比为0.012:1g/mL,在转速为600r/min的磁子搅拌状态下通入氮气鼓泡30分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到85℃。待鼓泡和预热完成,将烧瓶放入油浴锅(85℃)中,在氮气氛围下反应5小时(聚合反应);之后将温度降为65℃,在氮气氛围下继续反应17.5小时(聚合反应);聚合反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温得到共聚物,即所述功能性胶束粒子;将实施例5制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察。实施例5制得的共聚物(功能性胶束粒子)中核层直径为165nm,壳层直径为268nm,壳厚为51nm,实施例5制得的功能性胶束粒子效果与实施例2相似,可参照图2。

[0062] 实施例6

[0063] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0064] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(0.65g,6.23mmol),醋酸乙烯酯(0.27g,3.12mmol),乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(0.65g,3.05mmol),投料比为St:VAc:AAEM=1:2:1(摩尔比),混合均匀得到单体混合液;称取过硫酸钾(23.5mg,0.09mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到0.0174mol/mL的过硫酸钾溶液,将过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中,过硫酸钾的质量为单体混合液质量的1.49%wt;然后量取65ml去离子水加到三颈烧瓶中,单体混合液与去离子水质量体积比为0.024:1g/mL,在转速为500r/min的磁子搅拌状态下通入氮气鼓泡30分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到90℃。待鼓泡和预热完成,将烧瓶放入油浴锅(90℃)中,在氮气氛围下反应5小时;之后将温度降为65℃,在氮气氛围下继续反应14.5小时;反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温,得到共聚物,即所述功能性胶束粒子。将实施例6制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察,结果如图5所示,实施例6制得的共聚物(功能性胶束粒子)中核层直径为157nm,壳层直径为214nm,壳厚为29nm。

[0065] 实施例7

[0066] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0067] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(0.16g,1.55mmol),醋酸乙烯酯(0.14g,1.63mmol),乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(0.66g,3.07mmol),投料比为St:VAc:AAEM=2:1:1(摩尔比),混合均匀得到单体混合液,称取过硫酸钾(11.5mg,0.05mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到浓度为0.0085mol/mL的过硫酸钾溶液,将过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中,过硫酸钾的质量为单体混合液质量的1.19%wt;然后量取65ml去离子水加到三颈烧瓶中,所述单体混合液与去离子水质量体积比为0.014:1g/mL,在转速为450r/min的磁子搅拌状态下通入氮气鼓泡25分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到80℃。待鼓泡和预热完成,将烧瓶放入油浴锅(80℃)中,在氮气氛围下反应5小时;之后将温度降为65℃,在氮气氛围下继续反应17.5小时;反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温,得到共聚物,即所述功能性胶束粒子。将实施例7制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察,实施例7制得的共聚物(功能性胶束粒子)中核层直径为208nm,壳层直径为337nm,壳厚为65nm,实施例7制得的功能性胶束粒子效果与实施例2相似,可参照图2。

[0068] 实施例8

[0069] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0070] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(0.53g,5.07mmol),醋酸乙烯酯

(0.14g, 1.60mmol), 乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(0.29g, 1.33mmol), 投料比为St:VAc:AAEM=3:1:1(摩尔比), 混合均匀得到单体混合液, 称取过硫酸钾(16.7mg, 0.06mmol)溶于5ml去离子水中, 混合均匀得到浓度为0.0124mol/mL的过硫酸钾溶液, 将过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中, 过硫酸钾的质量为单体混合液质量的1.75%wt; 然后量取65ml去离子水加到三颈烧瓶中, 在转速为500r/min的磁子搅拌下通入氮气鼓泡30分钟, 使反应液混合均匀, 同时将油浴锅预热到90℃。待鼓泡和预热完成, 将烧瓶放入油浴锅(90℃)中, 在氮气氛围下反应5小时; 之后将温度降为65℃, 在氮气氛围下继续反应14小时(聚合反应); 反应结束后, 取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温得到共聚物, 即所述功能性胶束粒子。将实施例8制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察, 结果如图6所示, 实施例8制得的共聚物(功能性胶束粒子)中核层直径为122nm, 壳层直径为176nm, 壳厚为27nm, 实施例8制得的功能性胶束粒子效果与实施例2相似, 可参照图2。

[0071] 实施例9

[0072] 一种功能性胶束粒子的制备方法, 包括如下步骤:

[0073] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(0.176g, 1.69mmol), 醋酸乙烯酯(0.42g, 4.8mmol), 乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(0.29g, 1.33mmol), 投料比为St:VAc:AAEM=1:3:1(摩尔比), 称取过硫酸钾(17.6mg, 0.065mmol)溶于5ml去离子水中, 混合均匀得到浓度为0.0130mol/mL的过硫酸钾溶液, 将过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中; 然后量取65ml去离子水加到三颈烧瓶中, 在转速为550r/min的磁子搅拌下通入氮气鼓泡35分钟, 使反应液混合均匀, 同时将油浴锅预热到90℃。待鼓泡和预热完成, 将烧瓶放入油浴锅(90℃)中, 在氮气氛围下反应5小时; 之后将温度降为65℃, 在氮气氛围下继续反应15.5小时; 反应结束后, 取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温, 得到共聚物, 即所述功能性胶束粒子。将实施例9制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察, 实施例9制得的共聚物(功能性胶束粒子)中核层直径为507nm, 壳层直径为828nm, 壳厚为161nm, 实施例9制得的功能性胶束粒子效果与实施例2相似, 可参照图2。

[0074] 实施例10

[0075] 一种功能性胶束粒子的制备方法, 包括如下步骤:

[0076] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(1.25g, 12.00mmol), 醋酸乙烯酯(1.05g, 12.20mmol)和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(1.95g, 9.10mmol), 投料比为St:VAc:AAEM=1:1:0.75(摩尔比), 混合均匀得到单体混合液; 称取过硫酸钾(41.6mg, 0.154mmol)溶于5ml去离子水中, 混合均匀得到浓度为0.0308mol/mL的过硫酸钾溶液, 将过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中; 然后量取120ml去离子水加到三颈烧瓶中, 在转速为500r/min的磁子搅拌下通入氮气鼓泡30分钟, 使反应液混合均匀, 同时将油浴锅预热到80℃。待鼓泡和预热完成, 将三颈烧瓶放入油浴锅(80℃)中, 在氮气氛围下反应9小时(聚合反应); 反应结束后, 取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温, 得到共聚物, 即所述功能性胶束粒子。将实施例10制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察, 实施例10制得的共聚物(功能性胶束粒子)的中核层直径为257nm, 壳层直径为357nm, 壳厚为50nm, 实施例10制得的功能性胶束粒子效果与实施例2相似, 可参照图2。

[0077] 实施例11

[0078] 一种功能性胶束粒子的制备方法, 包括如下步骤:

[0079] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(0.643g,6.17mmol),醋酸乙烯酯(0.52g,5.98mmol)和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(0.965g,4.50mmol),投料比为St:VAc:AAEM=1:1:0.75(摩尔比),混合均匀得到单体混合液;称取过硫酸钾(10.3mg,0.04mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到浓度为0.0076mol/mL的过硫酸钾溶液,将过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中;然后量取65ml去离子水加到三颈烧瓶中,在转速为500r/min的磁子搅拌状态下通入氮气鼓泡30分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到90℃。待鼓泡和预热完成,将烧瓶放入油浴锅(90℃),在氮气氛围下反应14.5小时(聚合反应);反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温,得到共聚物,即所述功能性胶束粒子。将实施例11制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察,实施例11制得的共聚物(功能性胶束粒子)中粒子直径为578nm,但未形成明显的核-壳结构,实施例11制得的功能性胶束粒子效果与实施例1相似,可参照图1。

[0080] 实施例12

[0081] 一种功能性胶束粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0082] 向容积为250ml的三颈烧瓶中依次加入苯乙烯(1.267g,12.16mmol),醋酸乙烯酯(1.0407g,12.16mmol)和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(1.9646g,9.171mmol),投料比为St:VAc:AAEM=1:1:0.75(摩尔比),混合均匀得到单体混合液;称取过硫酸钾26.5mg,0.098mmol)溶于5ml去离子水中,混合均匀得到浓度为0.002mol/mL的过硫酸钾溶液,将过硫酸钾溶液加入三颈烧瓶中,过硫酸钾的质量为单体混合液质量的0.62%wt;量取65ml去离子水加到三颈烧瓶中,单体混合液与去离子水质量体积比为0.06g/mL,在转速为500r/min的磁子搅拌状态下通入氮气鼓泡30分钟,使反应液混合均匀,同时将油浴锅预热到90℃;待鼓泡和预热完成,将烧瓶放入油浴锅(90℃)中,在氮气氛围下反应14小时(聚合反应);反应结束后,取出烧瓶置于冰水浴中冷却至室温,得到共聚物,即所述功能性胶束粒子。将实施例12制得的功能性胶束粒子置于透射电子显微镜下观察,结果如图7所示,实施例12制得的共聚物(功能性胶束粒子)的中核层直径为234nm,壳层直径为317nm,壳厚为41.5nm。

[0083] 单体投料配比的改变,对粒子的形貌和尺寸具有较大影响,由实施例12的TEM图像,粒子形成了明显的核-壳结构,其中乳胶粒子较亮的区域为壳,较暗的区域为核。通过对比发现,随AAEM含量的增大,粒子粒径增大,但壳核界限逐渐模糊,单独改变苯乙烯或醋酸乙烯酯的用量,对粒径影响较大。另外,考虑粒径分布和粒子规整度,本发明取1:1:0.75为最佳合成配比。

[0084] 由实施例1、实施例4的TEM电镜图像可知,单体混合液与水的质量体积比在0.05g/mL时获得的粒子具有核-壳结构,由实施例4和实施例5的核-壳等数据可知粒子粒径分布窄,获得的粒径的更大。

[0085] 引发剂是乳液聚合的重要组分之一,采用过硫酸钾做引发剂,考查了其用量(占单体总量的比例)对聚合产物的影响。由实施例2与实施例3的TEM电镜图像以及实施例2、实施例3和实施例5的核-壳等数据可知,随着过硫酸钾用量减少,其粒子壳层直径保持不变,但核层直径增大,且粒子表面光洁度更高,粒子粒径分布更均匀。但体系中浓度过低的过硫酸钾,如实施例11,过硫酸钾用量占整个体系的质量体积比最小,为0.0006mg/mL,生成的粒子难以形成核-壳结构。因此,过硫酸钾用量以单体总量的0.45-1.00%wt。

[0086] 由实施例3、实施例4和实施例10获得的粒子尺寸数据可知,聚合时间在16小时左右获得的粒子具有更大的粒径。

[0087] 以上实施例仅为本发明较优的实施方式,仅用于解释本发明,而非限制本发明,本领域技术人员在未脱离本发明精神实质下所作的改变、替换、修饰等均应属于本发明的保护范围。

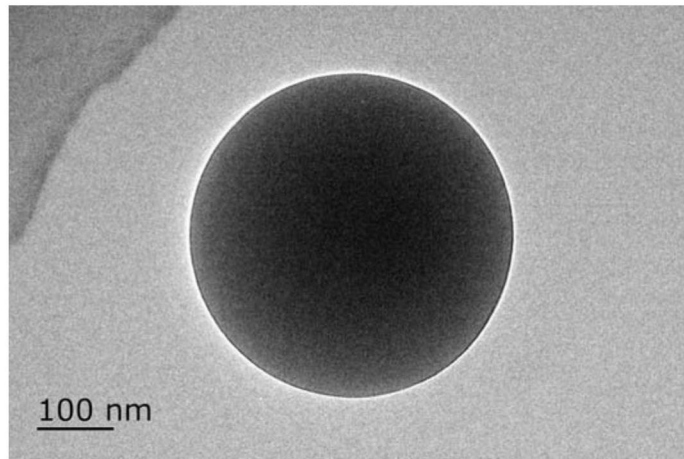


图1

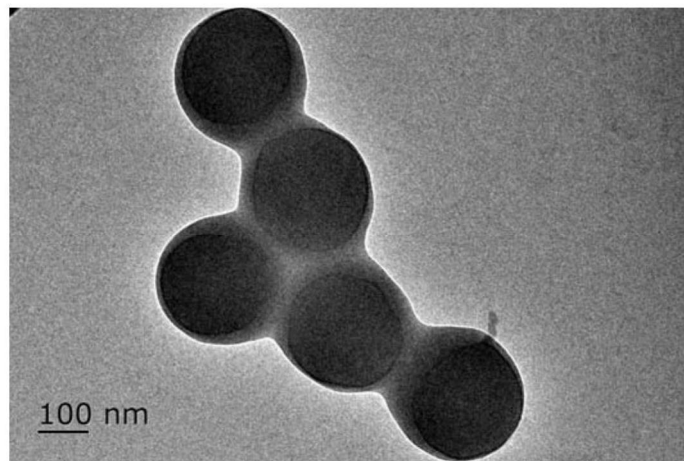


图2

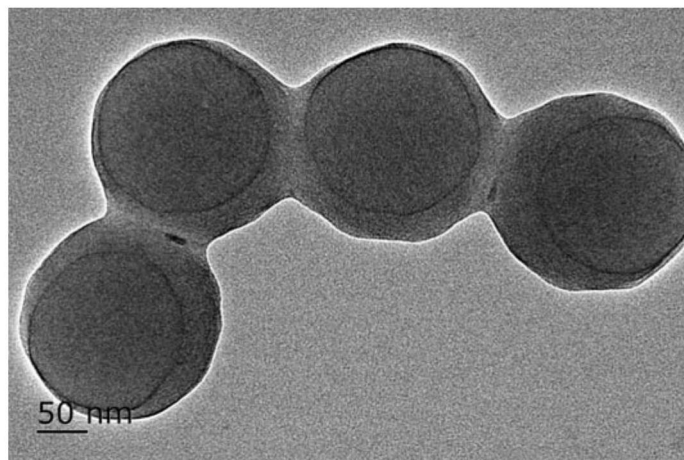


图3

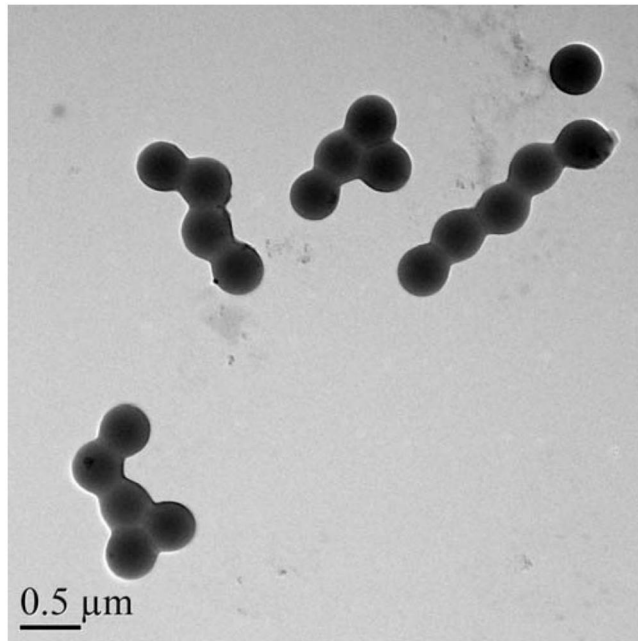


图4

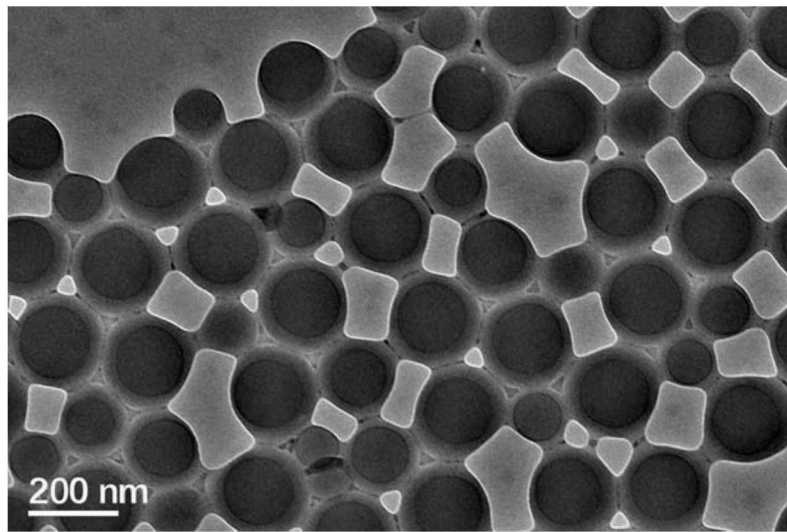


图5

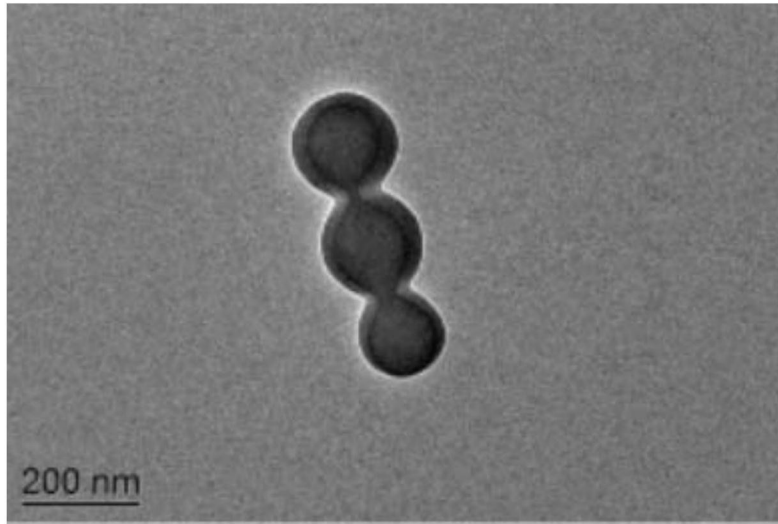


图6

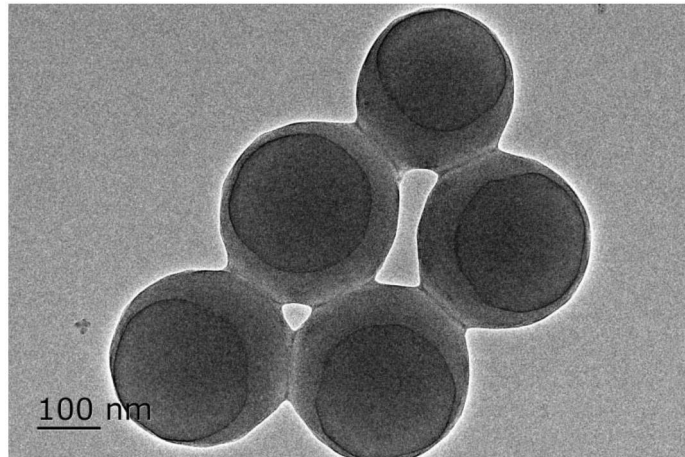


图7