



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106279711 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(21)申请号 201610653682.5

(22)申请日 2016.08.10

(71)申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号

(72)发明人 张秋禹 李辉 刘锦 刘毅彬

(74)专利代理机构 西北工业大学专利中心

61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

C08G 81/02(2006.01)

C08F 120/18(2006.01)

C08F 112/08(2006.01)

C08F 2/24(2006.01)

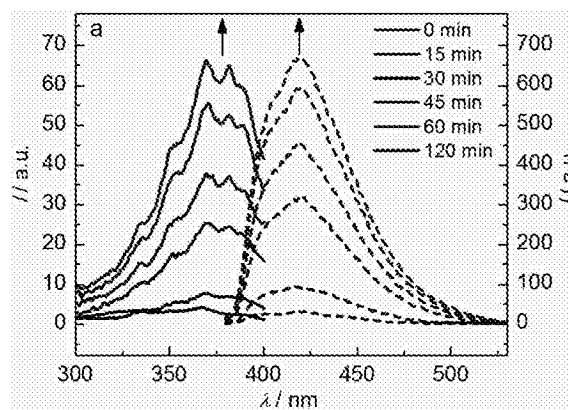
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种环境友好型大分子乳化剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种环境友好型大分子乳化剂的制备方法,采用可控活性聚合技术(ATRP、SET-LRP)设计合成功能性潜在亲水链段和疏水链段,然后通过Diels Alder反应将潜在亲水链段和疏水链段连接在一起,酸性条件下水解后即可得到两亲性嵌段共聚物,该两亲性嵌段共聚物可在水中自组装形成胶束,超声力作用下可使该胶束的亲水链段和疏水链段断裂,发生了Diels Alder逆反应。超声断裂后释放出的端基为葱的亲水链段具有荧光效应,可通过荧光光谱仪检测到。该大分子乳化剂可用于制备功能性乳胶粒子,此外,由于该大分子乳化剂为两亲性嵌段共聚物及对超声力的敏感性,其在生物医学上有一些潜在的应用。



1. 一种环境友好型大分子乳化剂的制备方法,其特征在于步骤如下:

步骤1:在装有磁子的反应管中加入8~10份单体A,配体1~3份,溴化亚铜1~3份,功能性葱引发剂0.05~0.1份,溶剂8~10份,经过三次冻融循环去除体系中的氧气和水后,惰性气体保护下室温下反应5~10h,反应结束提纯后得到端基葱功能化聚合物;

在装有磁子的反应管中加入8~10份单体B,配体1~3份,功能化马来酸酐引发剂0.05~0.1份,溴化铜1~3份,溶剂8~10份,经过三次冻融循环去除体系中氧气和水后,加入处理过的0.5cm~1cm铜线,惰性气体保护下室温反应5~10h,反应结束提纯后得到端基马来酸酐功能化的聚合物;

步骤2:在装有磁子的反应管中加入端基葱功能化聚合物5~8份,端基马来酸酐功能化的聚合物8~10份,甲苯8~10份,通氮气1h去除体系中氧气后,将反应器置于120℃油浴中反应48h,反应结束提纯处理后得到两嵌段共聚物;

步骤3:在装有磁子的反应管中加入两嵌段共聚物8~10份,二氯甲烷40~50份,三氟乙酸8~10份,室温下反应48h,反应结束提纯处理后得到两亲性嵌段共聚物;

步骤4:在装有磁子的单口瓶中加入两亲性嵌断共聚物5~10份,氢氧化钠4~8份,水40~50份,80℃下搅拌2~3h得到清澈透明的两亲性嵌断共聚物的胶束溶液即环境友好型大分子乳化剂。

2. 根据权利要求1所述环境友好型大分子乳化剂的制备方法,其特征在于:所述单体A为甲基丙烯酸叔丁酯,丙烯酸叔丁酯或N-异丙基丙烯酰胺的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述环境友好型大分子乳化剂的制备方法,其特征在于:所述单体B为丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸正丁酯或苯乙烯中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述环境友好型大分子乳化剂的制备方法,其特征在于:所述配体为三(2-二甲氨基乙基)胺、五甲基二乙烯三胺、4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述环境友好型大分子乳化剂的制备方法,其特征在于:所述溶剂为二甲基亚砷、甲苯、二甲基甲酰胺中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述环境友好型大分子乳化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤中提纯过程用到的良溶剂为四氢呋喃,不良溶剂为甲醇、环己烷。

一种环境友好型大分子乳化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于乳化剂的制备方法,具体涉及一种环境友好型大分子乳化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 目前,乳液聚合仍然是一种应用非常广泛的制备胶乳的技术,如橡胶乳液,压敏胶,乳胶漆,功能性涂层和涂料以及一些功能性刷状粒子等。不同于本体聚合和溶液聚合,乳液聚合以水为介质,散热良好,反应温度可控,且反应速率高,可获得高分子量的聚合物,因而早已大量应用于工业界及学术界。然而,乳液聚合过程需要使用乳化剂,大量的小分子乳化剂给后续脱除乳化剂过程带来困难,另外应用过程中乳化剂的迁移会影响材料的整体性能,大量的小分子乳化剂的直接排放到河流、海洋等自然水体中,可造成水体污染,消耗水中的溶解氧,危害水生生物,致使生态环境恶化。因此,开发一种环境友好型可回收再利用的大分子乳化剂显得尤为重要。

发明内容

[0003] 要解决的技术问题

[0004] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种环境友好型大分子乳化剂的制备方法,采用可控活性聚合技术,利用Diels Alder反应的可逆性,设计合成一种环境友好型可超声断裂的大分子乳化剂。

[0005] 技术方案

[0006] 一种环境友好型大分子乳化剂的制备方法,其特征在于步骤如下:

[0007] 步骤1:在装有磁子的反应管中加入8~10份单体A,配体1~3份,溴化亚铜1~3份,功能性葱引发剂0.05~0.1份,溶剂8~10份,经过三次冻融循环去除体系中的氧气和水后,惰性气体保护下室温下反应5~10h,反应结束提纯后得到端基葱功能化聚合物;

[0008] 在装有磁子的反应管中加入8~10份单体B,配体1~3份,功能化马来酸酐引发剂0.05~0.1份,溴化铜1~3份,溶剂8~10份,经过三次冻融循环去除体系中氧气和水后,加入处理过的0.5cm~1cm铜线,惰性气体保护下室温反应5~10h,反应结束提纯后得到端基马来酸酐功能化的聚合物;

[0009] 步骤2:在装有磁子的反应管中加入端基葱功能化聚合物5~8份,端基马来酸酐功能化的聚合物8~10份,甲苯8~10份,通氮气1h去除体系中氧气后,将反应器置于120℃油浴中反应48h,反应结束提纯处理后得到两嵌段共聚物;

[0010] 步骤3:在装有磁子的反应管中加入两嵌段共聚物8~10份,二氯甲烷40~50份,三氟乙酸8~10份,室温下反应48h,反应结束提纯处理后得到两亲性嵌段共聚物;

[0011] 步骤4:在装有磁子的单口瓶中加入两亲性嵌断共聚物5~10份,氢氧化钠4~8份,水40~50份,80℃下搅拌2~3h得到清澈透明的两亲性嵌断共聚物的胶束溶液即环境友好型大分子乳化剂。

[0012] 所述单体A为甲基丙烯酸叔丁酯,丙烯酸叔丁酯或N-异丙基丙烯酰胺的一种或多种。

[0013] 所述单体B为丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸正丁酯或苯乙烯中的一种或多种。

[0014] 所述配体为三(2-二甲氨基乙基)胺、五甲基二乙烯三胺、4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶中的一种或多种。

[0015] 所述溶剂为二甲基亚砷、甲苯、二甲基甲酰胺中的一种或多种。

[0016] 所述步骤中提纯过程用到的良溶剂为四氢呋喃,不良溶剂为甲醇、环己烷。

[0017] 有益效果

[0018] 本发明提出的一种环境友好型大分子乳化剂的制备方法,采用可控活性聚合技术(ATRP、SET-LRP)设计合成功能性潜在亲水链段和疏水链段,然后通过Diels Alder反应将潜在亲水链段和疏水链段连接在一起,酸性条件下水解后即可得到两亲性嵌段共聚物,该两亲性嵌段共聚物可在水中自组装形成胶束,超声力作用下可使该胶束的亲水链段和疏水链段断裂,发生了Diels Alder逆反应。超声断裂后释放出的端基为葱的亲水链段具有荧光效应,可通过荧光光谱仪检测到。

[0019] 该大分子乳化剂可用于制备功能性乳胶粒子,此外,由于该大分子乳化剂为两亲性嵌段共聚物及对超声力的敏感性,其在生物医学上有一些潜在的应用。

[0020] 本发明具有如下优点:

[0021] 1、采用可控活性聚合技术(ATRP、SET-LRP),可精准控制亲水链段和疏水链段的长短,所用控制聚合方法操作简单,反应条件温和,室温下即可进行。

[0022] 2、设计合成的两亲性嵌段共聚物可作为一种环境友好型大分子乳化剂,可用于制备功能性乳胶粒子,超声力作用下即可实现破乳,且可回收再利用,另外,该两亲性嵌段共聚物在生物医学上有潜在的应用。

附图说明

[0023] 图1:两亲性嵌段共聚物示意图

[0024] 图2:PBA-b-PAA胶束溶液超声后的荧光光谱图(发射光谱: $\lambda_{exc}=260\text{nm}$,激发光谱: $\lambda_{em}=420\text{nm}$)

具体实施方式

[0025] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述:

[0026] 实施例1:一种环境友好型大分子乳化剂的制备

[0027] 在装有磁子的反应管中加入甲基丙烯酸叔丁酯8份,配体三(2-二甲氨基乙基)胺1份,溴化亚铜1份,功能性葱引发剂0.05份,二甲基亚砷8份,经过三次冻融循环去除体系中的氧气和水后,惰性气体保护下室温下反应7h,反应结束提纯后得到端基葱功能化的聚甲基丙烯酸叔丁酯长链段;

[0028] 在装有磁子的反应管中加入甲基丙烯酸丁酯8份,配体五甲基二乙烯三胺1份,功能化马来酸酐引发剂0.05份,溴化铜1份,二甲基甲酰胺8份,经过三次冻融循环去除体系中氧气和水后,加入处理过的0.5cm铜线,惰性气体保护下室温反应8h,反应结束提纯后得到端基马来酸酐功能化的聚甲基丙烯酸正丁酯长链段;

[0029] 在装有磁子的反应管中加入上述葱功能化的聚甲基丙烯酸叔丁酯聚合物5份,马来酸酐功能化的聚甲基丙烯酸正丁酯聚合物8份,甲苯8份,通氮气1h去除体系中氧气后,将反应器至于120℃油浴中反应48h,反应结束提纯处理后得到一端为聚甲基丙烯酸叔丁酯,一端为聚甲基丙烯酸正丁酯的两嵌段共聚物;

[0030] 在装有磁子的反应管中加入上述嵌段共聚物8份,二氯甲烷40份,三氟乙酸8份,室温下反应48h,反应结束提纯处理后得到一端为聚甲基丙烯酸,一端为聚甲基丙烯酸正丁酯的两亲性嵌段共聚物即环境友好型大分子乳化剂。

[0031] 实施例2:一种环境友好型大分子乳化剂的制备

[0032] 在装有磁子的反应管中加入丙烯酸叔丁酯8份,配体五甲基二乙烯三胺2份,溴化亚铜1份,功能性葱引发剂0.05份,二甲基亚砷8份,经过三次冻融循环去除体系中的氧气和水后,惰性气体保护下室温下反应5h,反应结束提纯后得到端基葱功能化的聚丙烯酸叔丁酯长链段;

[0033] 在装有磁子的反应管中加入丙烯酸丁酯8份,配体五甲基二乙烯三胺2份,功能化马来酸酐引发剂0.05份,溴化铜1份,二甲基甲酰胺8份,经过三次冻融循环去除体系中氧气和水后,加入处理过的0.5cm铜线,惰性气体保护下室温反应6h,反应结束提纯后得到端基马来酸酐功能化的聚丙烯酸正丁酯长链段;

[0034] 在装有磁子的反应管中加入上述葱功能化的聚丙烯酸叔丁酯聚合物5份,马来酸酐功能化的聚丙烯酸正丁酯聚合物8份,甲苯8份,通氮气1h去除体系中氧气后,将反应器至于120℃油浴中反应48h,反应结束提纯处理后得到一端为聚丙烯酸叔丁酯,一端为聚丙烯酸正丁酯的两嵌段共聚物;

[0035] 在装有磁子的反应管中加入上述嵌段共聚物10份,二氯甲烷50份,三氟乙酸8份,室温下反应48h,反应结束提纯处理后得到一端为聚丙烯酸,一端为聚丙烯酸正丁酯的两亲性嵌段共聚物即环境友好型大分子乳化剂。

[0036] 实施例3:一种环境友好型大分子乳化剂的制备

[0037] 在装有磁子的反应管中加入丙烯酸叔丁酯8份,配体4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶2份,溴化亚铜1份,功能性葱引发剂0.1份,二甲基甲酰胺8份,经过三次冷冻循环去除体系中的氧气和水后,惰性气体保护下室温下反应10h,反应结束提纯后得到端基葱功能化的聚丙烯酸叔丁酯长链段;

[0038] 在装有磁子的反应管中加入苯乙烯8份,配体三(2-二甲氨基乙基)胺2份,功能化马来酸酐引发剂0.1份,溴化铜1份,甲苯8份,经过三次冷冻循环去除体系中氧气和水后,加入处理过的1cm铜线,惰性气体保护下室温反应10h,反应结束提纯后得到端基马来酸酐功能化的聚苯乙烯长链段;

[0039] 在装有磁子的反应管中加入上述葱功能化的聚丙烯酸叔丁酯聚合物份,马来酸酐功能化的聚苯乙烯聚合物8份,甲苯8份,通氮气1h去除体系中氧气后,将反应器至于120℃油浴中反应48h,反应结束提纯处理后得到一端为聚丙烯酸叔丁酯,一端为聚苯乙烯的两嵌段共聚物;

[0040] 在装有磁子的反应管中加入上述嵌段共聚物10份,二氯甲烷50份,三氟乙酸10份,室温下反应48h,反应结束提纯处理后得到一端为聚丙烯酸,一端为聚苯乙烯的两亲性嵌段共聚物即环境友好型大分子乳化剂。

[0041] 可见,本制备方法采用可控活性聚合技术(ATRP、SET-LRP)制备了端基功能化的潜在亲水链段和疏水链段,然后利用Diels Alder反应得到了一端为潜在亲水链段,一端为疏水链段的两嵌段共聚物,酸性条件下水解去除上述嵌段共聚物中的叔丁基便得到了两亲性嵌段共聚物,该两亲性嵌段共聚物可在水中自组装形成胶束,超声力作用下可使该胶束的亲水链段和疏水链段断裂,发生了Diels Alder逆反应,此两亲性嵌段共聚物可作为大分子乳化剂,制备功能性乳胶粒子。本发明制备的两亲性嵌段共聚物可作为一种绿色环保型大分子乳化剂,为工业生产上脱除乳化剂难的问题提供了新的思路,且根据Diels Alder反应的可逆性,本发明中的两亲性嵌段共聚物超声断裂后,疏水链段部分缠结于聚合物粒子内部,难以迁移,而亲水链段部分可直接溶解于水中,可以回收再利用,从而可达到节能减排的目的。

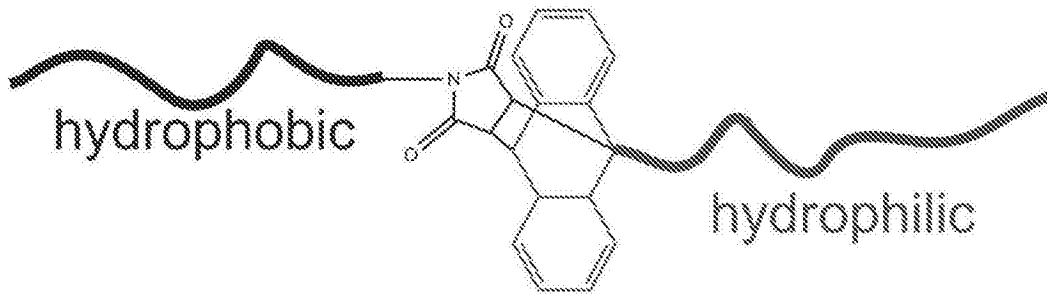


图1

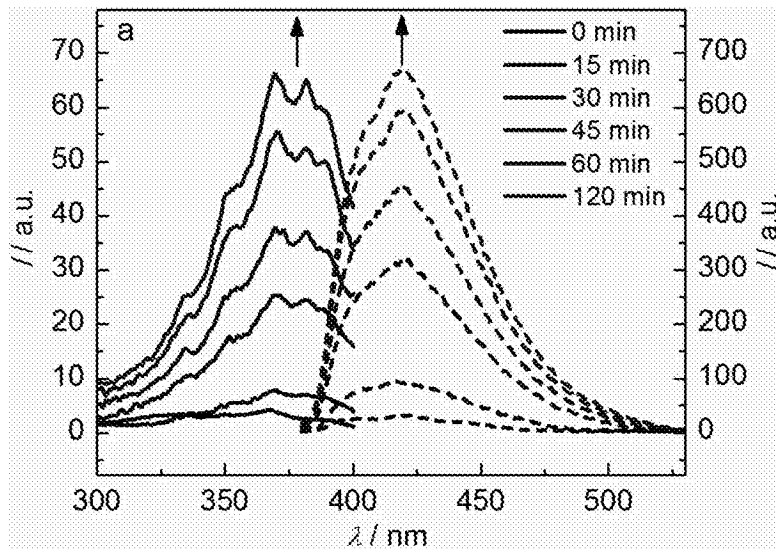


图2