



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102344517 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201110190804. 9

CN 2630247 Y, 2004. 08. 04, 全文.

(22) 申请日 2011. 07. 08

CN 2693338 Y, 2005. 04. 20, 说明书第 2 页第 8 行 - 第 3 页第 20 行.

(73) 专利权人 阳承利

CN 1640921 A, 2005. 07. 20, 说明书第 2 页第 3 行 - 第 4 页第 12 行.

地址 214000 江苏省无锡市惠山区惠山大道 1608 号 (中德伯尔)

CN 102049225 A, 2011. 05. 11, 全文.

(72) 发明人 阳承利

审查员 刘雅婷

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 陈慧珍

(51) Int. Cl.

C08F 212/08(2006. 01)

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 218/08(2006. 01)

C08F 220/32(2006. 01)

C08F 2/32(2006. 01)

C08F 4/34(2006. 01)

C08F 2/01(2006. 01)

C08J 9/28(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1931913 A, 2007. 03. 21, 全文.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种聚合物微珠及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚合物微珠及其制备方法。将疏水性烯类单体和油溶性引发剂充分混合,形成均匀分散的油相流体;采用喷流悬浮聚合法将油相流体破碎分散形成大小均一的油滴,并在水相中形成均匀的 O/W 型悬浮液,恒温聚合成大小均一的聚合物微珠。本发明制备的聚合物微珠的粒径均一,微珠大小可控,微珠的孔径可控,化学性质稳定,在食品安全检测和生物药分离中具有潜在的应用价值。

1. 一种聚合物微珠的制备方法,所述聚合物微珠的孔径可调,所述方法包括以下步骤:

(1) 将疏水性烯类单体与油溶性引发剂混合,充分搅拌,形成均匀分散的油相流体;所述混合和搅拌在油相储罐中完成;所述油溶性引发剂为过氧化苯甲酰;

(2) 在搅拌式聚合反应釜中加入稳定剂和水,搅拌分散形成均匀的水相溶液;

(3) 加适当的压力,使所述油相流体通过喷嘴分散进入所述水相溶液中形成均匀的 O/W 型悬浮液;

(4) 恒温聚合反应,即可得到粒径均一的聚合物微珠;所述聚合反应的温度为 70 ~ 90℃;

所述疏水性烯类单体由一种或一种以上的疏水性烯类单体组成;所述疏水性烯类单体为苯乙烯、二乙烯苯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或其衍生物,所述稳定剂是聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素和羟丙甲基纤维素的混合物;

所述聚合物微珠的制备方法专用装置,所述装置为喷流悬浮聚合反应装置,所述喷流悬浮聚合反应装置包括聚合反应釜、油相储罐和喷嘴,油相储罐上端经第一调节阀与氮气瓶相连,并经第二调节阀与聚合反应釜上端的喷嘴相连;油相储罐上端安装有压力表和电机,电机带动搅拌器转动。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚合反应的温度为 80℃。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 准备喷流悬浮聚合反应装置:

所述喷流悬浮聚合反应装置包括聚合反应釜、油相储罐和喷嘴,油相储罐上端经第一调节阀与氮气瓶相连,并经第二调节阀与聚合反应釜上端的喷嘴相连;油相储罐上端安装有压力表和电机,电机带动搅拌器转动;

(2) 将疏水性烯类单体与油溶性引发剂混合,充分搅拌,在油相储罐中形成均匀分散的油相流体;

(3) 在搅拌式聚合反应釜中加入稳定剂和水,搅拌分散形成均匀的水相溶液;

(4) 加适当的压力,使油相储罐内的油相流体通过喷嘴分散进入水相中形成均匀的 O/W 型悬浮液;

(5) 恒温聚合反应,即可得到粒径均一的聚合物微珠。

一种聚合物微珠及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物微珠及其制备方法,特别涉及一种单分散性聚合物微珠及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,聚合物微珠在生物分离工程和食品安全检测领域中展现出独特的优势,特别在蛋白和多肽的分离、固定化酶、食品安全检测等应用领域具有诱人的应用前景,是当前研究开发与应用的热点课题之一。

[0003] 现有技术合成聚合物微珠的方法主要有悬浮聚合法、分散聚合法和种子溶胀聚合法。

[0004] 悬浮聚合法由于制备工艺简单,成本低,是当前合成聚合物微珠最普遍适用的方法。该方法是将溶有引发剂的单体在强烈搅拌和分散剂的作用下,以液滴状悬浮在水中而进行的聚合反应方法。悬浮聚合的体系组成主要包括水难溶性单体、油溶性引发剂、水和分散剂四个基本成分。聚合反应在单体液滴中进行,从单个的单体液滴来看,其组成及聚合机理与本体聚合相同,因此又称为小珠本体聚合。悬浮聚合反应的优点是由于有水作为分散介质,因而导热容易,聚合物反应易控制,产物易分离。但是该方法采用机械搅拌浆分散,由于搅拌浆在反应釜中搅拌时会产生剪切力,反应釜中各部分液滴受力不均匀,导致单体液滴大小不一,最终合成的聚合物微珠粒径大、尺寸分布宽,从而影响了它的使用效果。

[0005] 分散聚合法是 20 世纪 70 年代初由英国 ICI 公司的研究者们首先提出的,和其他聚合方法相比,分散聚合法生产工艺简单,能合理地解决散热问题,可适用于各种单体,且能制备不同粒径级别的单分散性聚合物微球。

[0006] 种子溶胀聚合法制备的聚合物微珠比较均匀,但是采用大量的有机溶剂进行多步溶胀,不仅对环境造成污染,而且需要较长的反应时间(通常需要 3-7 天)才能合成一批聚合物微珠,因此它的生产成本很高。

[0007] 对于悬浮聚合法,研究较多。其多是把亲油性烯类单体和油溶性引发剂组成的油相分散在水相中,在高速机械搅拌和稳定剂的作用下,油相呈液滴状态分散在水相中,加热引发聚合形成聚合物微珠。

[0008] 例如 CN 1803857A 公开了一种悬浮聚合合成微米级聚合物微球的方法,该方法采用葡萄糖/水为介质体系,稳定剂为聚乙烯醇,悬浮聚合法合成单分散微米级交联聚苯乙烯微球;聚合条件为葡萄糖/水为 5~10% (wt%),苯乙烯 20~30% (wt%),二乙烯苯 0.3~1% (wt%),偶氮二异丁腈 0.5~1.5% (wt%),聚乙烯醇 2~4.5% (wt%),反应温度 70~85 摄氏度,反应时间 9~14 小时,反应气氛 N_2 ,在此条件下制备的交联聚苯乙烯微球粒径介于 10~20nm,分散系数介于 0.020~0.046。

[0009] CN 102030849 A 公开了一种甲基丙烯酸甲酯的珠状悬浮聚合方法,包括使油相和水相混合而进行悬浮聚合反应的步骤。所述油相包含甲基丙烯酸甲酯单体和油溶性自由基引发剂;所述水相包含水、以及至少三种悬浮剂。在这三种悬浮剂中,一种悬浮剂是纤维素

类表面活性剂；一种悬浮剂是乙烯基吡咯烷酮类聚合物非离子型表面活性剂；一种悬浮剂是丙烯酸类聚合物阴离子表面活性剂。

[0010] 上述方法由于在反应过程中液滴的分散效果差，因此合成的聚合物微珠的粒径分布很宽。通过改良悬浮聚合分散设备，例如在反应釜内加装螺旋搅拌器，可以在某种程度上改善聚合物微珠的性能。

[0011] CN 200974014Y 公开一种用于微悬浮糊树脂的聚合釜搅拌装置，它包括带有电机、变速箱及输出轴的搅拌器机动力输出总程，搅拌器，该搅拌器包括在动力输出总程的输出轴上连接有一的内侧通有冷却循环水的中心管，以及与中心管连接的内侧通有冷却循环水的螺旋式搅拌桨。通过在原釜内加装螺旋搅拌，可旋进聚合釜，使直径较大的搅拌可以安进上口较小的聚合釜，在辅助搅拌桨内通入冷却水，增大传热面积，提高冷却效果。

[0012] 但即使通过上述改良，所述方法制备得到的微珠粒径大小仍然很不均一。因此，探讨一种单分散性聚合物微珠的制备方法是待解决的关键问题。

发明内容

[0013] 针对现有技术的不足，本发明的目的之一在于提供一种采用喷流悬浮聚合法制备单分散性聚合物微珠的方法。所述方法克服了常规聚合反应不能合成均一的聚合物微珠及其所制备的聚合物微珠在性能上存在的缺陷。

[0014] 本发明所述的一种聚合物微珠的制备方法，包括以下步骤：

[0015] (1) 将疏水性烯类单体与油溶性引发剂混合，充分搅拌，形成均匀分散的油相流体；所述混合和搅拌优选在油相储罐中完成；

[0016] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入稳定剂和水，搅拌分散形成均匀的水相溶液；

[0017] (3) 加适当的压力，使所述油相流体通过喷嘴分散进入所述水相溶液中形成均匀的 O/W 型悬浮液；

[0018] (4) 恒温聚合反应，即可得到粒径均一的聚合物微珠。

[0019] 本发明的目的之二在于提供一种所述聚合物微珠的制备方法专用装置，所述装置为喷流悬浮聚合反应装置，所述喷流悬浮聚合反应装置包括聚合反应釜、油相储罐和喷嘴，油相储罐上端经第一调节阀与氮气瓶相连，并经第二调节阀与聚合反应釜上端的喷嘴相连；油相储罐上端安装有压力表和电机，电机带动搅拌器转动。

[0020] 本发明的目的之三在于提供一种聚合物微珠，所述聚合物微珠由如前所述的方法制备得到。相较于现有的悬浮聚合法制备得到的聚合物微珠，本发明的方法赋予了聚合物微珠新的特性，其粒径均一，粒径大小可调，这是现有悬浮聚合法无法制备得到的。

[0021] 作为优选，本发明的聚合物微珠的制备方法，包括以下步骤：

[0022] (1) 准备喷流悬浮聚合反应装置：

[0023] 所述喷流悬浮聚合反应装置包括聚合反应釜、油相储罐和喷嘴，油相储罐上端经第一调节阀与氮气瓶相连，并经第二调节阀与聚合反应釜上端的喷嘴相连；油相储罐上端安装有压力表和电机，电机带动搅拌器转动；

[0024] (2) 将疏水性烯类单体与油溶性引发剂混合，充分搅拌，在油相储罐中形成均匀分散的油相流体；

[0025] (3) 在搅拌式聚合反应釜中加入稳定剂和水，搅拌分散形成均匀的水相溶液；

[0026] (4) 加适当的压力,使油相储罐内的油相流体通过喷嘴分散进入水相中形成均匀的 O/W 型悬浮液;

[0027] (5) 恒温聚合反应,即可得到粒径均一的聚合物微珠。

[0028] 本领域技术人员由上述技术方案可以看出,本发明的聚合物微珠制备方法,可以替代现有技术的悬浮聚合法,其可以用于任何适宜的聚合物微珠的制备。

[0029] 作为优选技术方案,本发明优选但不限于如下限定:

[0030] 所述疏水性烯类单体优选由一种或一种以上的疏水性烯类单体组成;所述疏水性烯类单体优选为苯乙烯、二乙烯苯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或其衍生物。

[0031] 所述油性引发剂优选为过氧化苯甲酰。

[0032] 所述稳定剂是一种或一种以上的表面活性剂,所述表面活性剂优选是聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素、羟丙甲基纤维素或其混合物。

[0033] 所述聚合反应的温度优选为 70 ~ 90℃,更优选为 80℃。

[0034] 本发明提供的一种聚合物微珠的制备方法,采用喷流分散替代机械搅拌分散,将油相流体均匀分散和聚合反应分开进行。通过喷流技术将油相流体均匀破碎并在水相中形成稳定的 O/W 型悬浮液,聚合反应可以得到粒径均一的聚合物微珠。

[0035] 本发明提供的一种聚合物微珠的制备方法的优点如下:

[0036] (1) 制备的聚合物微珠粒径均一,粒径大小可调;

[0037] (2) 制备的聚合物微珠的孔径可调;

[0038] (3) 制备的聚合物微珠化学稳定性好;

[0039] (4) 制备工艺简单、价格便宜;

[0040] (5) 容易进行扩大生产。

具体实施方式

[0041] 实施例一

[0042] (1) 将 80g 苯乙烯、10g 二乙烯苯和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0043] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 10g 聚乙烯醇,80℃ 恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0044] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃ 反应 3h;

[0045] (4) 冷却后,经离心分离、洗涤、烘干等工序,即可得到表面光滑的聚苯乙烯微珠。

[0046] 实施例二

[0047] (1) 将 70g 甲基丙烯酸甲酯、5g 二甲基丙烯酸乙二醇酯和 4g 过氧化苯甲酰组成的有机相,倾入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0048] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 15g 聚乙烯吡咯烷酮,80℃ 恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯吡咯烷酮完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0049] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃ 反应 3h;

[0050] (4) 冷却后,经离心分离、洗涤、烘干等工序,即可得到聚甲基丙烯酸甲酯微珠。

[0051] 实施例三

[0052] (1) 70g 醋酸乙烯酯、4g 二乙烯苯和 4g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0053] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 15g 聚乙烯醇,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0054] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h;

[0055] (4) 冷却后,经离心分离、洗涤、烘干等工序,即可得到表面光滑的聚醋酸乙烯酯微珠。

[0056] 实施例四

[0057] (1) 70g 丙烯酸甲酯、4g 二乙烯苯和 4g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0058] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 15g 聚乙烯醇,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0059] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h;

[0060] (4) 冷却后,经离心分离、洗涤、烘干等工序,即可得到表面光滑的聚丙烯酸甲酯微珠。

[0061] 实施例五

[0062] (1) 80g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、4g 二甲基丙烯酸乙二醇酯和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0063] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 20g 聚乙烯醇,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0064] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h;

[0065] (4) 冷却后,经离心分离、洗涤、烘干等工序,即可得到表面光滑的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯微珠。

[0066] 实施例六

[0067] (1) 将 80g 苯乙烯、10g 二乙烯苯、30g 甲基异丁基甲醇和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0068] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 20g 聚乙烯醇,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0069] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h;

[0070] (4) 冷却至室温,过滤聚合物微珠,用水、丙酮、乙醇洗涤,以去除致孔剂,即可得到多孔聚苯乙烯微珠。

[0071] 实施例七

[0072] (1) 将 80g 苯乙烯、10g 二乙烯苯、20g 二甲苯和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加

入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0073] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水、10g 聚乙烯醇和 10g 聚乙烯吡咯烷酮,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0074] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h;

[0075] (4) 冷却至室温,过滤聚合物微珠,用水、丙酮、乙醇洗涤,以去除致孔剂,即可得到多孔聚苯乙烯微珠。

[0076] 实施例八

[0077] (1) 80g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、10g 二甲基丙烯酸乙二醇酯、40g 联苯二甲酸二乙酯和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0078] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 5g 羟丙甲基纤维素,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0079] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h;

[0080] (4) 冷却至室温,过滤聚合物微珠,用水、丙酮、乙醇洗涤,以去除致孔剂,即可得到多孔聚甲基丙烯酸缩水甘油酯微珠。

[0081] 实施例九

[0082] (1) 将 80g 苯乙烯、10g 二乙烯苯、10g 二甲苯、10g 甲基异丁基甲醇和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0083] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水、10g 聚乙烯醇和 10g 聚乙烯吡咯烷酮,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0084] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h;

[0085] (4) 冷却至室温,过滤聚合物微珠,用水、丙酮、乙醇洗涤,以去除致孔剂,即可得到多孔聚苯乙烯微珠。

[0086] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。