



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105646800 B

(45)授权公告日 2018.07.06

(21)申请号 201610138986.8

(22)申请日 2016.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105646800 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(73)专利权人 桂林理工大学

地址 541004 广西壮族自治区桂林市建干路12号

(72)发明人 余彩莉 许建本 谭结霜 张发爱

(51) Int. Cl.

C08F 285/00(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 2/20(2006.01)

B01J 13/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 104211870 A,2014.12.17,

CN 102344536 A,2012.02.08,

CN 102659598 A,2012.09.12,

Cai-li Yu,et al.Preparation of

Polystyrene Microspheres Using Rosin-

Acrylic Acid Diester as a Cross-Linking

Agent.《Ind.Eng.Chem.Res.》.2014,第53卷(第6期),第2244-2250页.

审查员 王碧云

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种松香基羟基化聚合物微球的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种松香基羟基化聚合物微球的制备方法。将松香丙烯酸加成物和甲基丙烯酸缩水甘油酯的酯化物、苯乙烯、甲苯混合,加入引发剂经超声分散得到油相;再将分散剂溶解于去离子水得到水相;油相与水相混合,恒速搅拌,升温反应;所得产物用蒸馏水洗涤并过滤,再经真空干燥即得到淡黄色含有羟基的松香基聚合物微球,微球平均粒径150 μm。本发明原料来源广泛、廉价易得,采用悬浮聚合法制备松香基羟基化聚合物微球,以水为反应介质、合成过程简单、环境友好、产率高、合成的微球热稳定性好,有利于松香的深度开发和利用,所得松香基羟基化聚合物微球可用于吸附、分离等方面。

1. 一种松香基羟基化聚合物微球的制备方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 将100.0质量份松香加入至装有搅拌棒、回流冷凝管、温度计、氮气保护装置的反应釜中,加热熔化后在 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下进行搅拌,加热至 230°C 后,开始缓慢滴加28.6质量份化学纯丙烯酸,持续1 小时,滴加完毕后使其在 230°C 下继续反应2小时,待温度降至 200°C 出料,得到丙烯酸松香加成物;

(2) 在反应釜中将100.0质量份的丙烯酸松香加成物溶解于176.0质量份的分析纯甲苯中,加入76质量份质量百分比含量为97%甲基丙烯酸缩水甘油酯和0.5质量份催化剂分析纯三乙胺,升温至 120°C ,待酸值达到 10mgKOH/g 以下时停止反应,减压蒸馏除去甲苯,得到松香丙烯酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯酯化物;

(3) 将步骤(2)所得产物与分析纯苯乙烯以质量比为33-75:67-25混合;

(4) 在100质量份步骤(3)所得产物中加入0.1-2.0质量份的引发剂偶氮二异丁腈和90质量份分析纯甲苯,混合后超声分散均匀,得到油相;

(5) 将1-10质量份的分散剂明胶加入含100-600质量份去离子水的反应釜中,通入氮气,升温至 60°C 并搅拌使分散剂完全溶解,得到水相;

(6) 将步骤(4) 所得油相加入到步骤(5)所得水相中,设置搅拌速度为 $300-600 \text{ r/min}$,在 $70-90^{\circ}\text{C}$ 条件下反应2-5小时,再升温至 $80-95^{\circ}\text{C}$,熟化1-3小时结束反应;

(7) 将步骤(6)所得产物用 60°C 蒸馏水反复洗涤后用350目不锈钢网过滤,于 60°C 下真空干燥12小时,得淡黄色的松香基羟基化聚合物微球,微球平均粒径 $150\mu\text{m}$ 。

一种松香基羟基化聚合物微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用松香为原料制备羟基化聚合物微球的方法。

背景技术

[0002] 松香作为天然可再生资源,其深加工产品是国民经济发展中不可缺少的化工原料,将其改性后得到的松香基大分子单体,可以代替传统的石化原料,通过聚合得到各种高分子材料。功能化聚合物微球具有特殊的结构或性质,主要是针对某些特殊领域的需求而设计的,包括含功能基团的聚合物微球、复合微球及多孔微球等,这些微球兼具比表面积高及结构可设计性等优点,在化学、物理、生物、医药、材料、食品工业、废水处理等领域中均有广泛应用,尤其是表面带有羧基、磺酸基、羟基等功能基团的聚合物微球,能够改善微球自身的稳定性,同时赋予其一定的生物相容性,结合微球的微米级尺寸及单分散性良好的特性,在生物工程、生物医学以及有机固相合成的支载材料等方面具有广泛应用前景。功能化聚合物微球可通过在悬浮聚合、沉淀聚合、分散聚合和种子聚合等方法中引入功能化单体共聚合制备,或对微球进行表面改性,使其具有一定的化学反应功能。

[0003] 本发明以松香丙烯酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的酯化物、苯乙烯为单体,通过悬浮聚合方法制备出松香基羟基化聚合物微球。微球表面带有羟基基团,具有良好的吸附、分离等性能,将在分离等领域获得应用。采用悬浮聚合法制备松香基羟基化聚合物微球具有操作简单、以水作为反应介质、成本低、温度易于控制、产品后处理简单、产率高等优点,松香丙烯酸与GMA的酯化物自身带有两个双键和两个羟基,在作为功能单体的同时也作为交联剂使用。本发明以改性松香和甲基丙烯酸缩水甘油酯为主要原料,将功能基团羟基引入到聚合物微球中,有利于提高松香的附加值,扩大其应用范围。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种以松香为原料制备松香基羟基化聚合物微球的方法。

[0005] 本发明的具体步骤如下:

[0006] (1)将100.0质量份松香加入至装有搅拌棒、回流冷凝管、温度计、氮气保护装置的反应釜中,加热熔化后在 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下进行搅拌,加热至 230°C 后,开始缓慢滴加28.6质量份化学纯丙烯酸,持续1 小时,滴加完毕后使其在 230°C 下继续反应2小时,待温度降至 200°C 出料,得到丙烯酸松香加成物(RA)。

[0007] (2)在反应釜中将100.0质量份的RA溶解于176.0质量份的分析纯甲苯中,加入76质量份质量百分比含量为97%甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和0.5质量份催化剂分析纯三乙胺,升温至 120°C ,待酸值达到 10mgKOH/g 以下时停止反应,减压蒸馏除去甲苯,得到松香丙烯酸与GMA酯化物(RAG)。

[0008] (3)将步骤(2)所得产物与分析纯苯乙烯以质量比为33-75:67-25混合。

[0009] (4)在100质量份步骤(3)所得产物中加入0.1-2.0质量份的引发剂偶氮二异丁腈和90质量份分析纯甲苯,混合后超声分散均匀,得到油相。

[0010] (5)将1-10质量份的分散剂明胶加入含100-600质量份去离子水的反应釜中,通入氮气,升温至60℃并搅拌使分散剂完全溶解,得到水相。

[0011] (6)将步骤(4)所得油相加入到步骤(5)所得水相中,设置搅拌速度为300-600 r/min,在70-90℃条件下反应2-5小时,再升温至80-95℃,熟化1-3小时结束反应。

[0012] (7)将步骤(6)所得产物用60℃蒸馏水反复洗涤后用350目不锈钢网过滤,于60℃下真空干燥12小时,得淡黄色的松香基羟基化聚合物微球,微球平均粒径150μm。

[0013] 本发明最显著的特点是RAG同时作为功能单体和交联剂,通过和苯乙烯等进行聚合制备含松香的羟基化聚合物微球,原料来源广泛、廉价易得,采用悬浮聚合法制备松香基羟基化聚合物微球,以水为反应介质、合成过程简单、环境友好、产率高、合成的微球热稳定性好,有利于松香的深度开发和利用,赋予松香更广泛的用途,所得羟基化聚合物微球有望在吸附和分离等方面获得良好的应用前景。

具体实施方式

[0014] 实施例1:

[0015] (1)将100.0质量份松香加入至装有搅拌棒、回流冷凝管、温度计、氮气保护装置的反应釜中,加热熔化后在400 r·min⁻¹下进行搅拌,加热至230℃后,开始缓慢滴加28.6质量份化学纯丙烯酸,持续1小时,滴加完毕后使其在230℃下继续反应2小时,待温度降至200℃出料,得到丙烯酸松香加成物(RA)。

[0016] (2)在反应釜中将100.0质量份的RA溶解于176.0质量份的分析纯甲苯中,加入76质量份质量百分比含量为97%甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和0.5质量份催化剂分析纯三乙胺,升温至120℃,反应4小时测得酸值为1.1mgKOH/g,减压蒸馏除去甲苯,得到松香丙烯酸与GMA酯化物(RAG)。

[0017] (3)将步骤(2)所得产物与分析纯苯乙烯以质量比为50:50混合。

[0018] (4)在100质量份步骤(3)所得产物中加入1.0质量份的引发剂偶氮二异丁腈和90质量份分析纯甲苯,混合后超声分散均匀,得到油相。

[0019] (5)将6质量份的分散剂明胶加入含600质量份去离子水的反应釜中,通入氮气,升温至60℃并搅拌使分散剂完全溶解,得到水相。

[0020] (6)将步骤(4)所得油相加入到步骤(5)所得水相中,设置搅拌速度为500 r/min,在80℃条件下反应2小时,再升温至85℃,熟化2小时结束反应。

[0021] (7)将步骤(6)所得产物用60℃蒸馏水反复洗涤后用350目不锈钢网过滤,于60℃下真空干燥12小时,得淡黄色的松香基羟基化聚合物微球,微球平均粒径150μm。

[0022] 实施例2:

[0023] (1)将100.0质量份松香加入至装有搅拌棒、回流冷凝管、温度计、氮气保护装置的反应釜中,加热熔化后在400 r·min⁻¹下进行搅拌,加热至230℃后,开始缓慢滴加28.6质量份化学纯丙烯酸,持续1小时,滴加完毕后使其在230℃下继续反应2小时,待温度降至200℃出料,得到丙烯酸松香加成物(RA)。

[0024] (2)在反应釜中将100.0质量份的RA溶解于176.0质量份的分析纯甲苯中,加入76质量份质量百分比含量为97%甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和0.5质量份催化剂分析纯三乙胺,升温至120℃,反应4小时,测得酸值为1.1mgKOH/g,减压蒸馏除去甲苯,得到松香丙烯酸

与GMA酯化物(RAG)。

[0025] (3) 将步骤(2)所得产物与分析纯苯乙烯以质量比为75:25混合。

[0026] (4) 在100质量份步骤(3)所得产物中加入1.0质量份的引发剂偶氮二异丁腈和90质量份分析纯甲苯,混合后超声分散均匀,得到油相。

[0027] (5) 将6质量份的分散剂明胶加入含500质量份去离子水的反应釜中,通入氮气,升温至60℃并搅拌使分散剂完全溶解,得到水相。

[0028] (6) 将步骤(4)所得油相加入到步骤(5)所得水相中,设置搅拌速度为500 r/min,在85℃条件下反应3小时,再升温至90℃,熟化2小时结束反应。

[0029] (7) 将步骤(6)所得产物用60℃蒸馏水反复洗涤后用350目不锈钢网过滤,于60℃下真空干燥12小时,得淡黄色的松香基羟基化聚合物微球,微球平均粒径150μm。

[0030] 实施例3:

[0031] (1) 将100.0质量份松香加入至装有搅拌棒、回流冷凝管、温度计、氮气保护装置的反应釜中,加热熔化后在400 r·min⁻¹下进行搅拌,加热至230℃后,开始缓慢滴加28.6质量份化学纯丙烯酸,持续1小时,滴加完毕后使其在230℃下继续反应2小时,待温度降至200℃出料,得到丙烯酸松香加成物(RA)。

[0032] (2) 在反应釜中将100.0质量份的RA溶解于176.0质量份的分析纯甲苯中,加入76质量份质量百分比含量为97%甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和0.5质量份催化剂分析纯三乙胺,升温至120℃,反应4小时测得酸值为1.1mgKOH/g,减压蒸馏除去甲苯,得到松香丙烯酸与GMA酯化物(RAG)。

[0033] (3) 将步骤(2)所得产物与分析纯苯乙烯以质量比为50:50混合。

[0034] (4) 在100质量份步骤(3)所得产物中加入1.0质量份的引发剂偶氮二异丁腈和90质量份分析纯甲苯,混合后超声分散均匀,得到油相。

[0035] (5) 将7质量份的分散剂明胶加入含600质量份去离子水的反应釜中,通入氮气,升温至60℃并搅拌使分散剂完全溶解,得到水相。

[0036] (6) 将步骤(4)所得油相加入到步骤(5)所得水相中,设置搅拌速度为500 r/min,在85℃条件下反应3小时,再升温至90℃,熟化2小时结束反应。

[0037] (7) 将步骤(6)所得产物用60℃蒸馏水反复洗涤后用350目不锈钢网过滤,于60℃下真空干燥12小时,得淡黄色的松香基羟基化聚合物微球,微球平均粒径150μm。