



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102603962 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210054600. 7

B01J 31/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 05

A61K 47/32 (2006. 01)

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 戴李宗 钟丽娜 许一婷 邓远名

陈珉 蒋斌杰 袁丛辉 曾碧榕

罗伟昂

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006. 01)

C08F 220/14 (2006. 01)

C08F 220/34 (2006. 01)

C08F 220/58 (2006. 01)

C08F 2/22 (2006. 01)

B01J 13/14 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法

(57) 摘要

一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法,涉及一种聚合物微球。将亲水单体、疏水单体及交联剂加入溶剂中,通氮气,再加入引发剂溶液,继续通氮气反应后,得多孔异形微球;所述亲水单体、疏水单体、交联剂、溶剂和引发剂溶液按质量百分比的含量为:亲水单体和疏水单体为1%~20%,交联剂为亲水单体和疏水单体总质量的1%~5%,引发剂为亲水单体和疏水单体总质量的0.1%~5%,其余为溶剂;所述亲水单体与疏水单体的体积比为1/10~1/3。

1. 一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法,其特征在于其具体步骤如下:

将亲水单体、疏水单体及交联剂加入溶剂中,通氮气,再加入引发剂溶液,继续通氮气反应后,得多孔异形微球;所述亲水单体、疏水单体、交联剂、溶剂和引发剂溶液按质量百分比的含量为:亲水单体和疏水单体为1%~20%,交联剂为亲水单体和疏水单体总质量的1%~5%,引发剂为亲水单体和疏水单体总质量的0.1%~5%,其余为溶剂;所述亲水单体与疏水单体的体积比为1/10~1/3。

2. 如权利要求1所述的一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法,其特征在于所述亲水单体选自甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、N-异丙基丙烯酰胺中的一种。

3. 如权利要求1所述的一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法,其特征在于所述疏水单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯中的一种。

4. 如权利要求1所述的一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法,其特征在于所述交联剂选自N,N-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇双甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种。

5. 如权利要求1所述的一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法,其特征在于所述引发剂选自过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰中的一种。

6. 如权利要求1所述的一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法,其特征在于所述溶剂选自水、甲醇、乙醇、丙酮中的至少一种。

7. 如权利要求1所述的一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法,其特征在于所述反应的温度为40~90°C,反应的时间为5~24h。

一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物微球,尤其是涉及一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法。

背景技术

[0002] 单分散聚合物微球具有表面效应、体积效应、磁效应、生物相容性、功能基团等特性。作为一种性能优良的新型功能材料,它在标准计量、生物医学、情报信息、分析化学、胶体科学及色谱分离等领域中具有十分广泛的应用。尤其是近年来,在单分散聚合物微球上引入各类功能基团后,使这种功能性微球在如生物工程、免疫检验、电子和微电子技术、信息产业、高效液相色谱等许多高新技术领域显示出了良好的应用前景。近年来,科学家们将越来越多的研究集中在用不同的聚合方法合成单分散的具有不同粒径和不同形貌的聚合物微球上。

[0003] 制备高聚物微球的常用方法有:悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合、种子溶胀聚合法及无皂乳液聚合。悬浮聚合制备聚合物微球的过程为单体在悬浮于水中的单液滴内引发聚合,经分离洗涤和干燥,得到比较纯净、流动性好的珠状聚合物微球,制得的高聚物粒子粒径为 0.05 ~ 2.00mm,呈多分散性;乳液聚合法则是单体在增溶胶束中引发聚合,结果形成稳定的乳胶,制得的高聚物粒子的粒径为 0.05 ~ 0.5 μm 的单分散聚合物粒子;分散聚合的特点是反应前单体、引发剂及其稳定剂都溶于混合溶剂中,单体通过聚合生成不溶于混合溶剂的聚合物,而且形成胶态稳定的分散体系的聚合工艺,制得的高聚物粒子的粒径为 0.5 ~ 8.0 μm 单分散聚合物粒子;种子溶胀聚合法是先用无皂乳液聚合、分散聚合等方法制成小粒径种子微球,然后用单体进行溶胀,使颗粒长大,再引发聚合;无皂乳液聚合法是指在反应过程中完全不加或仅加入微量乳化剂(其浓度小于临界胶束浓度 CMC)的乳液聚合过程,制的粒径为 0.1 ~ 2.0 μm 的单分散聚合物粒子。

[0004] 用以上所提到的制备方法,科学家们制备出了不同结构形貌的聚合物微球,概括起来有:光滑实心微球,核/壳结构微球,多孔微球,中空微球,Janus 微球等。FEI WEN 等(FEI WEN e al., Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry,2008,46,1192-1202)将一种或两种疏水单体与一种合适的亲水单体混合在一起,通过无皂乳液聚合法一步合成了粒径分布窄的核/壳结构的聚合物微球;Xiangling Xu 等(Xiangling Xu et al., J. Am. Chem. Soc. 2004,126,7940-7945)用分散聚合法在 SiO_2 微球表面包裹一层聚合物,然后用 HF 酸将 SiO_2 刻蚀形成单分散的带有 100 ~ 500nm 直径孔洞的直径为 150 ~ 700nm 聚合物中空微球;Xiang Wang 等(Xiang Wang et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2011,50,3564-3569)利用光引发乳液聚合制备出了尺寸及接枝密度可控的球形聚电解质刷;Jianxiong Xu 等(Jianxiong Xu et al., Macromolecules,2011,44,3730-3738)通过表面活性单体 [N-(4-乙炔基苄基)-N,N'-二正丁胺氢氯化物与疏水单体苯乙烯的水包油包水(W/O/W)乳液聚合,一步法制备出了三百多纳米的多孔的笼子状的聚合物微球;Rebecca Rice 等以聚羟基硬脂酸为稳定剂制备出了 3.5 μm 左右的 PMMA 异形胶体石。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法。

[0006] 所述一种表面功能化的多孔异形微球的制备方法的具体步骤如下：

[0007] 将亲水单体、疏水单体及交联剂加入溶剂中，通氮气，再加入引发剂溶液，继续通氮气反应后，得多孔异形微球；所述亲水单体、疏水单体、交联剂、溶剂和引发剂溶液按质量百分比的含量为：亲水单体和疏水单体为 1%~20%，交联剂为亲水单体和疏水单体总质量的 1%~5%，引发剂为亲水单体和疏水单体总质量的 0.1%~5%，其余为溶剂；所述亲水单体与疏水单体的体积比为 1/10~1/3。

[0008] 所述亲水单体可选自甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、N-异丙基丙烯酰胺等中的一种。

[0009] 所述疏水单体可选自丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯等中的一种。

[0010] 所述交联剂可选自 N,N-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇双甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等中的一种。

[0011] 所述引发剂可选自过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰等中的一种。

[0012] 所述溶剂可选自水、甲醇、乙醇、丙酮等中的至少一种。

[0013] 所述反应的温度可为 40~90℃，反应的时间可为 5~24h。

[0014] 本发明用无皂乳液聚合一步法制得的多孔异形微球，起稳定作用的为带有功能基的亲水的链段，亲水链段不仅分布在微球的外部，还分布在微球内部，这极大的增加了亲水聚合物的比表面积，亲水部分所带有功能基可以和金属离子通过静电作用或络合作用结合在一起，使该聚合物成为金属的有效载体，因此本发明制备的多孔异形微球在金属负载及催化方面具有潜在运用。同时，因为该多孔异形微球具有一定的温度敏感性及 pH 敏感性，使其在药物负载与释放方面也具有潜在的运用。

[0015] 本发明通过无皂乳液聚合一步法合成亚微米级的多孔异形微球，微球表面带有功能基团，这些功能基团使该多孔异形的微球具备一定的温度敏感性及 pH 敏感性等性能。

[0016] 本发明通过配置适宜极性的溶剂及适宜的投料比，使亲水单体和疏水单体形成的共聚链段在无皂乳液聚合过程中自组装形成纳米级的多孔异形结构。

附图说明

[0017] 图 1 为实施例 1 所制得的多孔异形纳米微球的 SEM 形貌图。在图 1 中，标尺为 1 μm。

[0018] 图 2 为实施例 1 所制得的多孔异形纳米微球的 TEM 形貌图。在图 2 中，标尺为 500nm。

具体实施方式

[0019] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明

[0020] 实施例 1

[0021] 将亲水性单体甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 0.6ml，疏水单体丙烯酸叔丁酯 1.8ml 及交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺 0.05g 加入含有溶剂的三颈瓶中，其中溶剂为水和乙醇的混

合溶剂,水和乙醇的体积比为 50 : 10。通氮气,搅拌 30 ~ 60min 后加入 0.08g 过硫酸钾水溶液 10ml,继续通氮气,升温至 80℃反应 8h。

[0022] 实施例 1 所制得的多孔异形纳米微球的 SEM 形貌图参见图 1,实施例 1 所制得的多孔异形纳米微球的 TEM 形貌图参见图 2。

[0023] 实施例 2

[0024] 将亲水性单体甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 0.6ml,疏水单体丙烯酸叔丁酯 1.8ml 及交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺 0.05g 加入含有溶剂的三颈瓶中,其中溶剂为水和丙酮的混合溶剂,水和丙酮的体积比为 50 : 5。通氮气,搅拌 30 ~ 60min 后加入 0.08g 过硫酸钾水溶液 10ml,继续通氮气,升温至 80℃反应 8h。

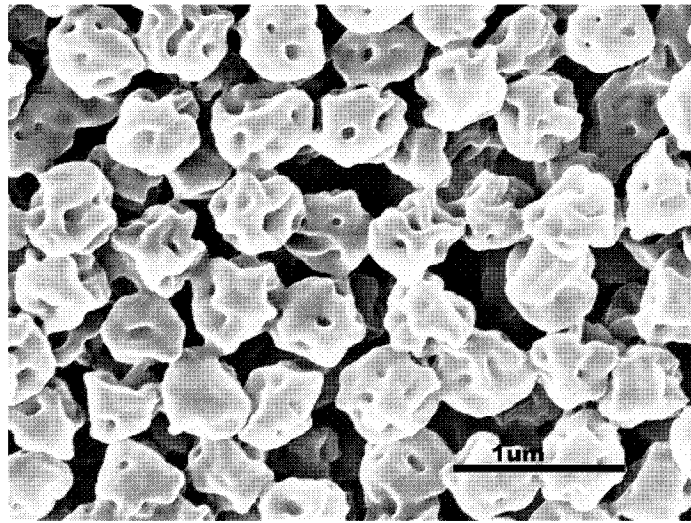


图 1

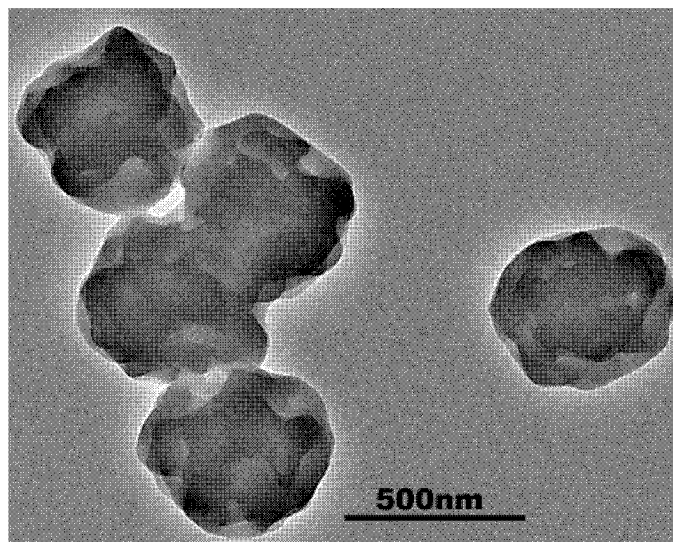


图 2