

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 2/40

C08F 2/18



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92101893.2

[45]授权公告日 1997 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1036068C

[22]申请日 92.3.21 [24]颁证日 97.5.21

[21]申请号 92101893.2

[30]优先权

[32]91.3.22 [33]JP[31]333453/91

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾西法尼亚

[72]发明人 正市山下 申之彦亲 千夫弥幸

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 董嘉扬

[56]参考文献

CN86102949A	1986.11.12	C08F2/42
CN86102949A	1986. 1.12	C08F2/42
EP101943	1984. 3. 7	C08F257/02
EP101943	1984. 3. 7	C08F257/02
GB1416405	1975.12. 3	C08F2/44
GB1416405	1975.12. 3	C08F2/44
US4375519	1983. 1. 1	C08F8/00
US4375519	1983. 1. 1	C08F8/00

审查员 那 英

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 表面多孔的交联共聚物微球的制备方法

[57]摘要

在水溶性阻聚剂存在下使至少一种单乙烯基单体和至少一种多乙烯基单体聚合,以制备具有非多孔的凝胶内部结构和多孔表面的交联共聚物微球。

权 利 要 求 书

1.表面多孔的交联共聚物微球的制备方法，该方法的特征在于：将含有至少一种单乙烯基单体、至少一种多乙烯基单体和引发剂的单体混合物在含有所用单体总重量的 0.001 % - 10 % (重量) 水溶性阻聚剂的水介质中进行悬浮聚合，所述至少一种单乙烯基单体选自单乙烯基芳烃单体、单乙烯基脂烃单体和单乙烯基杂环单体，所述至少一种多乙烯基单体选自多乙烯基芳烃单体和多乙烯基脂烃单体。

2.根据权利要求 1 的方法，其中加入聚合体系中的该阻聚剂的用量占所用单体重量的 0.01-5 % (重量)。

3.根据权利要求 1 的方法，其中阻聚剂选自氢醌、儿茶酚、叔丁基儿茶酚以及焦萘酚。

4.根据权利要求 1 的方法，其中聚合体系里所含的多乙烯基单体的量占单体总重量的 0.5-60 % (重量)。

5.根据权利要求 1 的方法，其中聚合体系里所含的多乙烯基单体的量占单体总重量的 1.5-50 % (重量)。

6.根据权利要求 1 - 5 中任一项的方法，其中，制备的交联共聚物微球是平均粒径为 $10\mu\text{m}$ - 1mm、并具有凝胶内部结构和多孔表面的交联乙烯基共聚物微球。

7.根据权利要求 6 的方法，其中，所述多孔表面是由微球基质的突起形成的。

说 明 书

表面多孔的交联共聚物

微球的制备方法

本发明涉及交联共聚物微球的制备方法,这种可用作载体的微球由一种或多种单乙烯基单体和一种或多种多乙烯基单体组成。更具体地说,本发明涉及由单乙烯基单体和多乙烯基单体在含水溶性聚合阻聚剂的聚合体系水介质中经悬浮聚合制备表面多孔的交联共聚物微球的方法。

由单乙烯基单体和多乙烯基单体组成的交联共聚物微球如今已通过含聚合引发剂的水介质中进行悬浮聚合制得。这些微球已广泛用作离子交换树脂,螯形树脂,载体,吸附剂等中间体。

由单乙烯基单体和多乙烯基单体,尤其是苯乙烯和二乙烯基苯组成的交联共聚物微球具有三维网络结构。这种结构按照其内部结构可分成两种类型:凝胶和多孔结构。

在凝胶结构的交联共聚物微球中,所谓的“凝胶相”构成整个微球,该微球几乎是均匀的,基本上没有微孔。其外观呈透明,比表面积约为 $0-0.3 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

另一方面，多孔的交联共聚物微球则通过特殊的聚合方法制取。这些微球内部形成不连续的聚合物相，各聚合物相区之间充有微孔。这些微孔的直径大部分在5—5000毫微米(nm)范围。多孔的交联共聚物微球可以通过在悬浮聚合时使聚合体系中同时存在一种第三组分，诸如有机溶剂，线形聚合物或其混合物来制取。由于这些微球具有内部微孔，其比表面积大，常达每克几百平方米。

微球随其制备方法的不同，可具有不同的比表面积，微孔体积或微孔分布。这类微球已被广泛用作合成吸附剂或载体。

以上所述的多孔交联共聚物微球的某些应用中，如在作酶之类的载体时，所用的仅是微球的表面。不过，此时采用多孔交联共聚物微球的缺点是，所用的化学流体会无益地渗入球内，从而使流体难以被有效利用。因此，如果这个缺点可以克服的话，则会合乎要求的。

本发明提供了由单乙烯基单体和多乙烯基单体聚合而成的交联共聚物微球，它具有凝胶或无孔的内部结构和一种多孔的表面结构，还提供了这类共聚物微球的制备方法。这种共聚物微球可用作合成吸附剂及载体。

我们已经发现了由一种或多种单乙烯基单体和一种或多种多乙烯基单体在加有水溶性聚合阻聚剂的聚合体系水介质中经悬浮聚合制备表面多孔的交联共聚物微球的方法。

图1是放大200倍的扫描电子显微镜照相，显示了下面实施例1制得的表面多孔型交联共聚物微球的表面结构。

图 2 是放大 20,000 倍的扫描电子显微镜照相,显示了下面实施例 1 制得的表面多孔型交联共聚物微球的内部结构。

图 3 是放大 200 倍的扫描电子显微镜照相,显示了下面实施例 2 制得的表面多孔型交联共聚物微球的表面结构。

图 4 是放大 20,000 倍的扫描电子显微镜照相,显示了下面实施例 2 制得的表面多孔型交联共聚物微球的内部结构。

图 5 是放大 200 倍的扫描电子显微镜照相,显示了下面实施例 3 制得的凝胶型交联共聚物微球的表面结构。

图 6 是放大 20,000 倍的扫描电子显微镜照相,显示了下面实施例 3 制得的凝胶型交联共聚物微球的内部结构。

可用来制备本发明的共聚物的单乙烯基单体包括单乙烯基芳族单体诸如苯乙烯,甲基苯乙烯,氯代苯乙烯,氯甲基苯乙烯,乙基苯乙烯,乙烯基二甲苯,乙烯基甲苯,乙烯基萘等;单乙烯基脂族单体诸如丙烯酸,甲基丙烯酸,丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,丙烯腈,甲基丙烯腈等;以及单乙烯基杂环单体诸如乙烯基吡啶等。

可用来制备本发明的共聚物的多乙烯基单体包括多乙烯基芳族单体诸如二乙烯基苯,二乙烯基甲苯,二乙烯基二甲苯,二乙烯基萘,三乙烯基苯,三乙烯基二甲苯等,以及多乙烯基脂族单体诸如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯,三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯,二(甲基)丙烯酸丁二醇酯,马来酸二芳基酯,己二酸二芳基酯等。当这些多乙烯基单体同单乙烯基单体共聚时,由于它们使生成的共聚物交联,

因此也被称作交联剂或交联单体。用作交联剂的多乙烯基单体的量可占所用单体总重量的约 0.5—约 60%(重量),最好约 1.5—约 50%(重量)。

按照本发明的方法,微球状交联共聚物是通过悬浮聚合,如采用在水介质中悬浮聚合的传统方法制取。按照本发明的方法,聚合通常是在搅拌下,在水介质中加入水溶性聚合阻聚剂之后进行。本发明所述的在制备交联共聚物过程中添加水溶性聚合阻聚剂的工序是文献中尚未公开过的技术。鉴于以前公开过的各种方法是在聚合之前除去阻聚剂,免得它们阻碍单体聚合成共聚物微球,因此本发明添加阻聚剂的有益效果是完全出乎意料的。可用于本发明的水溶性阻聚剂包括氢醌,儿茶酚,叔丁基儿茶酚,焦糖酚等。聚合阻聚剂的用量最好不致于阻碍聚合进行。其用量范围占所用单体总重量的约 0.001—约 10 重量%,最好约 0.01—约 5 重量%。

按照本发明的聚合方法,用作分散介质的是水。作为分散剂来说,可以采用传统的分散剂诸如聚乙烯醇,聚(甲基)丙烯酸钠,碳酸钙,硫酸钙,羧甲基纤维素等。另外,可采用聚合引发剂以推动聚合反应更接近于完全。对本专业技术熟练人员来说已知的游离基聚合引发剂均可适于作本方法的聚合引发剂如过氧化苯甲酰,叔丁基过氧化物,过氧化月桂酰,以及偶氮化合物诸如偶氮二异丁腈等。

所使用的聚合温度要高于引发聚合反应所必要的温度,如高于聚合引发剂的分解温度,优选的温度为约 60℃—约 100℃。

由此制得的交联共聚物微球呈白色不透明球状,其平均直径一般为约10(μm)—约1毫米(mm),最好约25 μm —约1mm。微球的扫描电镜显示,这些微球的内部结构与传统的凝胶树脂相同,但它们的表面结构则同传统的多孔交联树脂相似。此外,由此制得的交联共聚物微球具有同表面多孔的结构相一致的比表面积。这些微孔不只是粘附在微球的表面,而且构成微球结构的一部分,我们认为这些微孔是起因于微球基体本身隆起或突起而形成,但不希望受这种理论所束缚。我们还认为表面的这种多孔结构使得微球呈白色和不透明。

本发明的交联共聚物微球不仅可用作载体,而且还可用作吸附剂以及用于离子交换树脂等的中间体。

下面的实施例是为了用来举例说明本发明,而不是为了限制本发明,本发明的范围由权利要求书限定。除非另行说明,本文中的百分数和比率均以重量计算,所用的试剂均为市售的优级质量。

实施例1

本实施例是为了用来举例说明本发明的方法,以及用该方法制得的表面多孔的苯乙烯—二乙烯基苯—甲基丙烯酸酯共聚物微球。

在33.5克市售二乙烯基苯(纯度58%),386.5克苯乙烯以及80克甲基丙烯酸甲酯的混合溶液中溶入5克叔丁基过氧化物聚合引发剂。将1克氢醌溶于400克水,并往该溶液中加入350克1%的聚乙烯醇水溶液,由此制成聚合阻聚剂水溶液。将单体混合物加入阻

聚剂溶液中,并不断搅拌,加热到 85℃,使聚合进行约 6.5 小时。所得的交联共聚物经真空过滤,然后用水洗涤两次,再次真空过滤,在 125℃用鼓风干燥器干燥 5 小时。干燥好的 共聚物微球呈白色不透明球状,其粒径为 200—800 μm ,比表面积为 1.0 米²/克。

所得的这种交联共聚物微球的表面和内部结构用扫描电子显微镜(型号 JSM—5400LV,日本电子株式会社产品)观测。微球的表面和内部结构分别示于图 1 和图 2。从这些电镜照相可清楚看出,实施例 1 制得的交联共聚物是凝胶型共聚物,它具有多孔的表面结构和均匀的内部结构。

实施例 2

本实施例举例说明了按照本发明的另一种共聚物,即表面多孔的苯乙烯—二乙烯基苯共聚物的表面多孔微球的制备方法。

将 5 克叔丁基过氧化物聚合引发剂溶入 33.5 克市售二乙烯基苯(纯度 58%)和 466.5 克苯乙烯的溶液。在 400 克水里溶入 1 克氢醌并加入 350 克 1%的聚乙烯醇水溶液,以制成聚合阻聚剂水溶液。将单体混合物加入阻聚剂溶液中,不断搅拌混合物,并加热到 85℃,使聚合进行约 6.5 小时。所得的交联共聚物经真空过滤,用水洗涤两次,再经真空过滤,在 125℃的鼓风干燥器中干燥 5 小时。所得的交联共聚物呈白色不透明球状,粒径为 200—800 μm 比表面积为 0.4 米²/克。

按实施例 1 所述方法观测所得的这些交联共聚物微球的表面和

内部结构。并分别示于图 3 和图 4。

从这些图可以清楚看出,按实施例 2 制得的交联共聚物微球是凝胶型共聚物微球,并具有多孔的表面结构和均匀的内部结构。

实施例 3

本实施例用来比较先有技术的共聚物和上面例举的本发明共聚物。

将 5 克叔丁基过氧化物聚合引发剂溶解入 33.5 克市售二乙烯基苯(纯度 58%),386.5 克苯乙烯和 80 克甲基丙烯酸甲酯的单体溶液中。在 400 克水里加入 350 克 1% 的聚乙烯醇水溶液,以制成水溶液。将单体混合物加入水溶液,不断搅拌所得的混合物,加热到 85℃,使聚合进行约 6.5 小时。所得的交联共聚物经真空过滤,用水洗涤两次,再经真空过滤,在 125℃ 鼓风干燥器中干燥 5 小时。所得交联共聚物微球呈白色不透明球状,其平均粒径为 200—800 μm ,比表面积为 0.01 米²/克。

按照实施例 1 所述的方法观测这些交联共聚物微球的表面和内部结构。并分别示于图 5 和图 6。所得的交联共聚物表面显示非多孔结构。

以上的实施例清楚表明,用本发明方法制得的交联共聚物微球,其内部保持常规的凝胶型结构,而其表面则具有同通常的多孔交联树脂相类似的结构。微球的表面是球的基体本身的隆起物,也就是说,这种多孔的表面不只是同表面的一种粘附物。因此,它们可以用

作支承有用物质的一种载体而不致于在内部的孔洞中截留过多的液体。这些共聚物微球不仅可用作载体,而且还可用作吸附剂以及用于离子交接树脂等的中间体。

图. 1

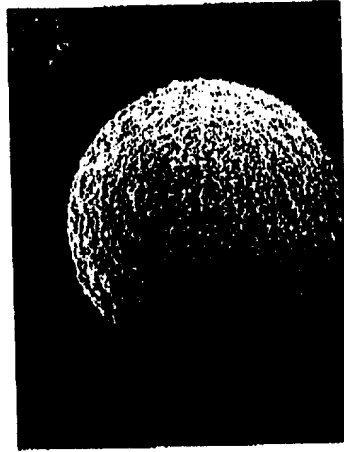


图. 2

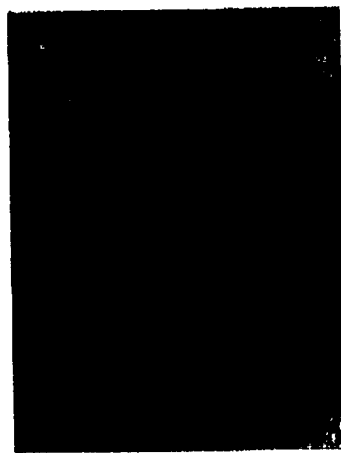


图. 3

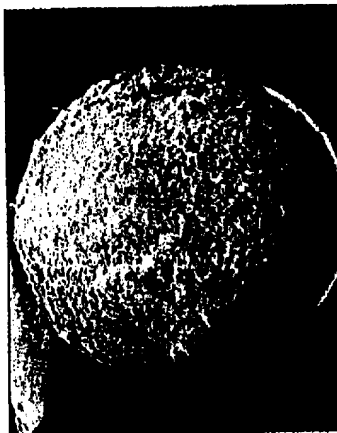


图. 4

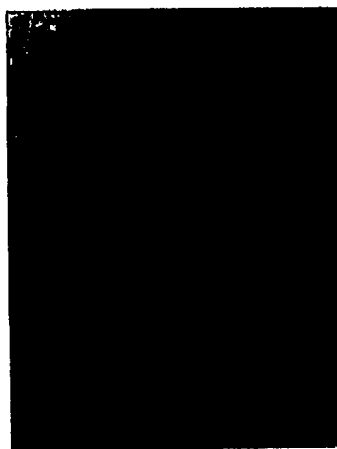


图.5

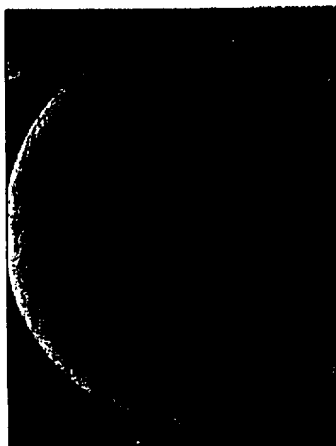


图.6

