



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106732217 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201610997689.9

(22)申请日 2016.11.14

(71)申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72)发明人 王红 林剑豪 何艳萍 何江华
孙彦琳 祝琳华 司甜 郭荣鑫
严峰

(51)Int.Cl.

B01J 13/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种聚合物微球的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种聚合物微球的制备方法，该法首先将混有易挥发有机溶剂、有机溶剂可溶性聚合物和被包覆物质的混合溶液分散到水相体系中形成水包油微液滴，然后升温使有机溶剂缓慢挥发，聚合物和被包覆物质发生相分离形成聚合物预包覆液滴，再滴加预聚体和催化剂，经升温聚合反应后，得到表面具有不同形貌的核壳结构聚合物微球；通过控制预聚体的用量、滴加速率和加料次序，可以有效调控微球壁壳的聚合程度；该聚合物微球相较传统的聚合物微球，其比表面积和机械强度得到较大的提高，因此具有良好的抗冲击、耐磨性能，同时具备较好的控制释放性，可广泛应用于化妆品、洗涤剂、催化剂加载、吸附材料等领域。

1. 一种聚合物微球的制备方法,其特征在于:通过机械搅拌将含有易挥发有机溶剂、有机溶剂可溶性聚合物和与聚合物不相溶的被包覆物质的混合溶液分散到水相体系中形成水包油微液滴,然后升温使有机溶剂缓慢挥发,聚合物与被包覆物质在界面处发生相分离,形成聚合物预包覆液滴,然后滴加预聚体和催化剂,经升温聚合反应后得到具有不同表面形貌的核壳结构聚合物微球。

2. 根据权利要求1所述的聚合物微球的制备方法,其特征在于:按以下具体步骤进行:

(1) 在室温下将与聚合物不相溶的被包覆物质、有机溶剂可溶性聚合物和易挥发有机溶剂放入容器中,充分搅拌至体系粘度为 $100\text{mPa}\cdot\text{s} \sim 2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的均一溶液,其中有机溶剂可溶性聚合物的添加量是与聚合物不相溶的被包覆物质质量的10~120%;

(2) 将装有搅拌器的三口烧瓶置于水浴锅中,加入含胶体保护剂的蒸馏水,其中胶体保护剂的量为蒸馏水质量0.5~4.0%;当胶体保护剂完全溶解后,在室温下将步骤(1)的混合液加入三口烧瓶中,然后在 $300 \sim 1200\text{ rpm}/\text{min}$ 的转速下搅拌,以 $0.5 \sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,当温度达到高于易挥发有机溶剂沸点 10°C 时停止升温,用冰浴将体系温度快速降低至 $20 \sim 25^\circ\text{C}$,得到聚合物预包覆液滴;

(3) 将与聚合物不相溶的被包覆物质质量10~150%的预聚体滴加到步骤(2)的反应液中,预聚体加入的时间为0.5~3小时,用酸调节体系pH值为3.0~6.0,在 $400 \sim 1500\text{ rpm}/\text{min}$ 的转速下进行搅拌,待预聚体滴加完成后,于 65°C 水浴再熟化3~4小时,经冷却、过滤、冲洗和干燥后得到表面具有不同形貌的核壳结构聚合物微球。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合物微球的制备方法,其特征在于:易挥发有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、碳酸二甲酯、石油醚中的一种。

4. 根据权利要求1或2所述的聚合物微球的制备方法,其特征在于:有机溶剂可溶性聚合物为甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物、丙烯酸乙酯-丙烯酸共聚物、丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物中的一种。

5. 根据权利要求1或2所述的聚合物微球的制备方法,其特征在于:与聚合物不相溶的被包覆物质为水杨酸己酯、葵花籽油、丁香油、薄荷油、百里香油中的一种。

6. 根据权利要求2所述的聚合物微球的制备方法,其特征在于:预聚体为尿素甲醛预聚物、三聚氰胺甲醛预聚物、尿三聚氰胺甲醛预聚物、苯胺甲醛预聚物、苯酚甲醛预聚物中的一种。

一种聚合物微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面形貌可调的核壳结构聚合物微球的制备方法，属于聚合物功能材料领域。

背景技术

[0002] 聚合物微球由于能够保护活性组分不受外界环境影响并可控释放的特点，已被广泛运用到日用化学品、生物医药、催化剂加载等行业领域。根据特定领域的应用要求，人们已能有目的地制备不同粒径、壁壳厚度以及内部结构的聚合物微球。其中，为了满足日用化学品和生物医药等应用领域中活性组分可控释放的要求，制备表面形貌可调的核壳结构聚合物微球具有十分重要的意义。

[0003] 目前，制备具有不同表面形貌的微球主要是通过无机材料或有机无机材料复合的方式制得。中国专利CN105396547A报道了一种花状碳酸银微球的制备方法，通过将碳酸钠水溶液注入到硝酸银水溶液中，在室温下静置、自然沉降、分离、清洗、干燥后得到花状碳酸银微球；CN102126762A报道了一种通过溶剂热法，利用乙二醇溶剂溶解表面活性剂后，加入硝酸镍和苯甲酸，再加入氢氧化钠溶液形成蓝绿色透明混合溶液，然后将其置于反应釜内反应、离心、干燥后得到氢氧化镍前驱体，最后通过马弗炉煅烧前驱体得到表面形貌可以连续调控的氧化镍纳米花状微球；CN102140250A则报道了一种粗糙表面结构中空的有机硅烷微球的制备方法，通过将混有至少两种有机硅烷的混合物加入到碱性溶液中进行水解缩聚反应后，静置陈化后得到表面具有褶皱、内部中空的有机硅烷微球。该法制得的微球具有较高的比表面积和独特的物理表面特性。此外，相关文献也报道了通过无机材料复合或改性制备不同表面形貌的微球。通过将三聚氰胺甲醛预聚体加入到含有聚二甲基硅氧烷改性物质的胶体保护剂中进行聚合，得到表面具有不同粗糙程度的三聚氰胺甲醛微球(Liu X J, Li H Q, Lin X Y, et al. Synthesis of siloxane-modified melamine-formaldehyde microsphere and its heavy metal ions adsorption by coordination effects [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 482: 491-499)；通过将混有乳酸共聚物和四异丙醇钛的二氯甲烷混合溶液通过液滴微流装置分散到保护胶体溶液中形成微液滴，四异丙醇钛在微液滴表面迅速水解形成一层薄膜，随着有机溶剂的挥发，最终制得表面具有不同褶皱程度的微球。该法制得的微球可以有效调控活性组分丹参酮IIA的控制释放(Dong H, Tang G, Ma T, et al. One-step fabrication of inorganic/organic hybrid microspheres with tunable surface texture for controlled drug release application [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2016, 27(1): 1-8)。

[0004] 通过以上方法可以制备不同表面形貌的微球，但这些微球选用的材料一般为无机材料或有机无机复合材料，主要应用于催化和吸附领域。同时，制得的微球内部结构要么为实心要么为中空结构，因此没有涉及对活性组分的包覆、后期的控制释放和力学特性；即使能有效包覆活性组分，其表面形貌也需要通过无机材料对其改性，增大了操作的复杂性。此

外,关于日化产品等特殊领域用核壳结构聚合物微球,目前很少有针对调控聚合物微球表面的形貌来有效控制活性组分的释放性能的报道。因此,需要寻求一种新的能够有效调控表面形貌的核壳结构聚合物微球的制备方法来实现活性组分的控制释放。本发明方法正是以通过简便的制备方法有效控制聚合物微球表面形貌为目的,最终制得具有不同表面形貌的核壳结构聚合物微球。实现聚合物微球具备良好机械性能和较高比表面积,活性组分可控释放的目的。其操作简单,使用范围更加广泛,因此更加优越。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种表面形貌可调的核壳结构聚合物微球的制备方法,该方法克服了现有技术在制备日化产品、催化剂加载、生物医药等行业领域用聚合物微球的不足(壁壳比表面积小、活性组分控制释放性能较差)。通过机械搅拌将混有易挥发有机溶剂、高分子聚合物(该聚合物溶解于有机溶剂但不溶于水和被包覆物质)和被包覆物质(水杨酸己酯、葵花籽油、山苍子油、薄荷油、百里香油)的混合溶液分散到水相体系中形成水包油微液滴,然后升高温度使有机溶剂缓慢挥发,聚合物和被包覆物质发生界面相分离形成聚合物预包覆液滴。由于有机溶剂可溶性聚合物自身带有羧基,因此可以在预包覆液滴界面提供反应活性位点,当滴加另一种预聚体和催化剂后,在静电作用力下,预聚体被迁移至预包覆液滴界面,经升温聚合反应形成具有不同表面形貌的核壳结构聚合物微球。在本发明中,主要通过控制预聚体的用量、滴加速率和加料次序,可有效调控预聚体在预包覆油滴表面的聚合程度,得到表面具有不同形貌的核壳结构聚合物微球。

[0006] 本发明的具体制备方法如下:

(1)在室温下将一定量的与聚合物不相溶的被包覆物质、被包覆物质质量10~120%的有机溶剂可溶性聚合物和易挥发有机溶剂放入容器中,充分搅拌至体系粘度为 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~ $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的均一溶液;

其中,有机溶剂可溶性聚合物用量会影响到最终聚合物微球的成功制备与否,并影响其壁壳厚度,从而影响被包覆物质的释放性能。当聚合物用量过少时,其不足以稳定和预包覆油滴,导致最终无法制得聚合物微球;当聚合物用量过多时,其作为壁壳的一部分从而增大微球壁壳厚度,进而影响被包覆物质的控制释放。因此,有机溶剂可溶性聚合物用量必须合理控制,将其控制在被包覆物质质量的10~120%范围内为宜。

[0007] (2)将装有搅拌器的三口烧瓶置于水浴锅,加入一定量的含蒸馏水质量0.5~4.0%胶体保护剂的蒸馏水后,当胶体保护剂完全溶解后,在室温下加入步骤(1)混合液,然后在300~1200 rpm/min的转速下搅拌,以0.5~2°C/min的速率升温,当温度达到高于易挥发有机溶剂沸点10°C时停止升温,用冰浴将体系温度快速降低至20~25°C,得到稳定的聚合物预包覆液滴;

(3)利用注射器将与聚合物不相溶的被包覆物质质量10~150%的预聚体滴加到步骤(2)的反应液中,预聚体加入的时间为0.5~3小时,通过酸调节体系pH值在3.0~6.0,在400~1500 rpm/min的转速下进行搅拌,待预聚体滴加完成后,于65°C水浴再熟化3~4小时,经冷却、过滤、冲洗和干燥后得到表面具有不同形貌的核壳结构聚合物微球。

[0008] 其中,预聚体加入量过少,微球壁壳厚度较薄,达不到保护被包覆物质和提高机械性能的目的;预聚体加入量过多,聚合过程中应力较大,导致最终制得的聚合物微球受挤

压，球型塌陷。因此，预聚体用量为被包覆物质质量的10~150%为宜。此外，体系pH值过低，预聚体在水相中反应过快，还没来得及在预包覆油滴表面反应就在水相发生聚合，导致无法制得聚合物微球；体系pH值过高，预聚物反应缓慢，将导致微球壁无法形成。因此，反应体系pH值控制在3.0~6.0范围内较为适宜。

[0009] 本发明使用的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、碳酸二甲酯、石油醚中的一种。

[0010] 本发明使用的聚合物为甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物、丙烯酸乙酯-丙烯酸共聚物、丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物中的一种；

所用聚合物采用通用的本体法合成，即先将所用单体按一定比例混合均匀，然后加入少量的引发剂(偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰等)，用恒温水浴保持反应温度为55℃，静置反应48小时后，得到所需的聚合物；例如参照高分子化学(第五版)，潘祖仁著，化学工业出版社中的方法。

[0011] 本发明使用的与聚合物不相溶的被包覆物质为水杨酸己酯、葵花籽油、丁香油、薄荷油、百里香油中的一种。

[0012] 本发明使用的预聚体为尿素甲醛预聚物、三聚氰胺甲醛预聚物、尿三聚氰胺甲醛预聚物、苯胺甲醛预聚物和苯酚甲醛预聚物中的一种。

[0013] 预聚体的制备采用现有常规方法，例如将甲醛水溶液和所需单体按一定比例加入到圆底烧瓶中，搅拌使单体溶解在甲醛水溶液中，用三乙醇胺调节pH值至8~9之间，在70℃下加热保温反应1小时后，得到所需预聚体；或是参照李亚敏，卢荣，樊君，等. 预聚条件对相变材料微胶囊形态的影响[J]. 化学工程，2010，38(9)：65-69.)中方法制备。

[0014] 本发明用于调节pH值的酸为：醋酸、盐酸、硫酸等。

[0015] 本发明中使用的胶体保护剂为：聚乙烯醇、Span83、壳聚糖、聚丙烯酰胺丙烯酸钠盐、羟乙基纤维素等。

[0016] 本发明有益效果：本发明提供了一种通用性很好、简便快捷的用于制备表面具有不同形貌的核壳结构聚合物微球，增大了微球的比表面积和机械强度。通过控制预聚物的用量和加料次序，可以有效控制预聚物在预包覆油滴界面的聚合程度，形成表面具有不同形貌的核壳结构聚合物微球。同时，该聚合物微球内部具有明显的核壳结构，提高了被包覆物质的填充率，因此其有可能被用作功能性填充载体或吸附材料。此外，通过控制预聚物的滴加速率，可以在微球表面形成粗糙表面，进而形成微孔道，在保护活性组分不受外界环境影响的同时，有利于控制活性组分的释放速率，因此其适用性更加广泛；用本发明方法制备的聚合物微球表面形貌可调，具有良好的控制释放性、弹性和机械强度等性能，在化妆品、洗涤剂、生物医药、催化剂加载、吸附材料等领域具有广阔的应用前景。

附图说明

[0017] 图1为本发明实施例1制得的聚合物微球的扫描电镜图；

图2为本发明实施例1制得的聚合物微球被压碎后的内部核壳结构图；

图3为本发明实施例2制得的聚合物微球的扫描电镜图；

图4为本发明实施例3制得的聚合物微球的扫描电镜图。

具体实施方式

[0018] 下面通过实施例对本发明作进一步详细说明,但本发明保护范围不局限于所述内容。

[0019] 实施例1:表面形貌可调的核壳结构聚合物微球的制备方法,具体步骤如下:

(1)在室温下将8.0g葵花籽油、0.8g甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物和20mL碳酸二甲酯放入100mL的烧杯中,充分搅拌至体系粘度为 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的均一溶液;

(2)将装有搅拌器的250mL三口烧瓶置于水浴锅,加入100.0g含有质量分数为1.0%聚乙稀醇(1788)的蒸馏水后,在室温下加入步骤(1)混合液,然后在500 rpm/min的转速下搅拌,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 100°C 后,用冰浴将体系温度快速降低至 20°C ,形成稳定的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物预包覆葵花籽油滴;

(3)将醋酸滴加到步骤(2)的反应液中调节其pH值至3.0后,利用注射器将0.8g尿素甲醛预聚物滴加到反应体系中,滴加时间为0.5小时,在400 rpm/min的转速下,于 65°C 水浴再进一步熟化3小时,经冷却、过滤、冲洗和干燥后得到表面由纳米级脲醛微球堆积起来的核壳结构聚合物微球。

[0020] 制备得到的脲醛树脂微球核壳结构明显,表面均由纳米级脲醛微球堆积而成;将该聚合物微球在酒精中浸泡3天,活性组分释放率 $\geq 70\%$,说明该聚合物微球具有一定的控制释放性能(见图1和2)。

[0021] 实施例2:表面形貌可调的核壳结构聚合物微球的制备方法,具体步骤如下:

(1)在室温下将10.0g薄荷油、12.0g甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物和80mL石油醚放入150mL的烧杯中,充分搅拌至体系粘度为 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的均一溶液;

(2)将装有搅拌器的500mL三口烧瓶置于水浴锅,加入250.0g含有质量分数为4.0%聚乙稀醇(1788)的蒸馏水后,在室温下加入步骤(1)混合液,然后在1000 rpm/min的转速下搅拌,以 $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 70°C 后,用冰浴将体系温度快速降低至 25°C ,形成稳定的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物预包覆薄荷油滴;

(3)利用注射器将15.0g苯胺甲醛预聚物滴加到步骤(2)的反应液中,滴加时间为3小时,同时将醋酸滴加到反应体系中调节反应体系pH值至5.5,在1500 rpm/min的转速下,于 65°C 水浴再进一步熟化4小时,经冷却、过滤、冲洗和干燥后得到表面褶皱的核壳结构苯胺甲醛微球。

[0022] 制备得到的苯胺甲醛微球内部为核壳结构,表面褶皱明显。将该聚合物微球在酒精中浸泡3天,活性组分释放率 $\geq 50\%$,说明该聚合物微球具有一定的控制释放性能(见图3)。

[0023] 实施例3:表面形貌可调的核壳结构聚合物微球的制备方法,具体步骤如下:

(1)在室温下将10.0g丁香油、5.0g丙烯酸乙酯-丙烯酸共聚物和80mL三氯甲烷放入150mL的烧杯中,充分搅拌至体系粘度为 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的均一溶液;

(2)将装有搅拌器的250mL的三口烧瓶置于水浴锅,加入100.0g含有质量分数为0.5%聚乙稀醇(1788)的蒸馏水后,在室温下加入步骤(1)混合液,然后在800 rpm/min的转速下搅拌,以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 72°C 后,用冰浴将体系温度快速降低至 25°C ,形成稳定的丙烯酸乙酯-丙烯酸共聚物预包覆丁香油滴;

(3) 利用注射器将4.0g尿三聚氰胺甲醛预聚物缓慢滴加到步骤(2)的反应液中,滴加时间为2小时,同时将盐酸滴加到反应体系中调节反应体系pH值至4.0,在1000 rpm/min的转速下,于65℃水浴再进一步熟化4小时;经冷却、过滤、冲洗和干燥后得到表面粗糙的核壳结构尿三聚氰胺甲醛微球。

[0024] 制备得到的尿三聚氰胺甲醛微球内部为核壳结构,表面粗糙。将该聚合物微球在酒精中浸泡3天,活性组分释放率 $\geq 85\%$,说明该聚合物微球具有一定的控制释放性能(见图4)。

[0025] 实施例4:表面形貌可调的核壳结构聚合物微球的制备方法,具体步骤如下:

(1) 在室温下将5.0g水杨酸己酯、1.6g丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物和50mL二氯甲烷放入100mL的烧杯中,充分搅拌至体系粘度为500mPa·s的均一溶液;

(2) 将装有搅拌器的250mL的三口烧瓶置于水浴锅,加入100.0g含有质量分数为2.0%壳聚糖的蒸馏水后,在室温下加入步骤(1)混合液,然后在300 rpm/min的转速下搅拌,以0.5 °C/min的速率升温至50°C后,用冰浴将体系温度快速降低至23°C,形成稳定的丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物预包覆水杨酸己酯油滴;

(3) 利用注射器将0.8g三聚氰胺甲醛预聚物缓慢滴加到步骤(2)的反应液中,滴加时间为1小时,同时将盐酸滴加到反应体系中调节反应体系pH值至6.0后,在500 rpm/min的转速下,于65℃水浴再进一步熟化3小时;经冷却、过滤、冲洗和干燥后得到表面光滑的核壳结构三聚氰胺甲醛微球。

[0026] 制备得到的三聚氰胺甲醛微球内部为核壳结构,表面光滑。将该聚合物微球在酒精中浸泡3天,活性组分释放率 $\geq 40\%$,说明该聚合物微球具有一定的控制释放性能。

[0027] 实施例5:表面形貌可调的核壳结构聚合物微球的制备方法,具体步骤如下:

(1) 在室温下将10.0g百里香油、3.0g甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物和25mL四氯化碳放入50mL的烧杯中,充分搅拌至体系粘度为2000mPa·s的均一溶液;

(2) 将装有搅拌器的500mL的三口烧瓶置于水浴锅,加入150.0g含有质量分数为3.0%羟乙基纤维素的蒸馏水后,在室温下加入步骤(1)混合液,然后在1200 rpm/min的转速下搅拌,以1.0 °C/min的速率升温至87°C后,用冰浴将体系温度快速降低至23°C,形成稳定的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物预包覆百里香油滴;

(3) 将硫酸滴加到步骤(2)的反应液中调节其pH值至4.0后,利用注射器将15.0g苯酚甲醛预聚物滴加至反应体系中,滴加时间为3小时,在800 rpm/min的转速下,于65℃水浴再进一步熟化3小时,经冷却、过滤、冲洗和干燥后得到表面相对粗糙的核壳结构酚醛微球。

[0028] 制备得到的酚醛微球内部为核壳结构,表面相对粗糙。将该聚合物微球在酒精中浸泡3天,活性组分释放率 $\geq 65\%$,说明该聚合物微球具有一定的控制释放性能。

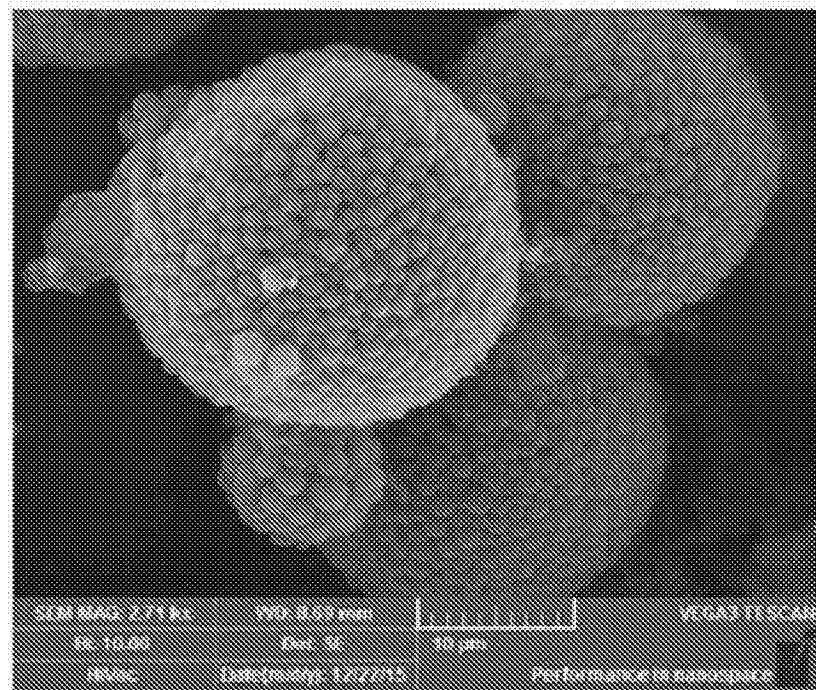


图 1

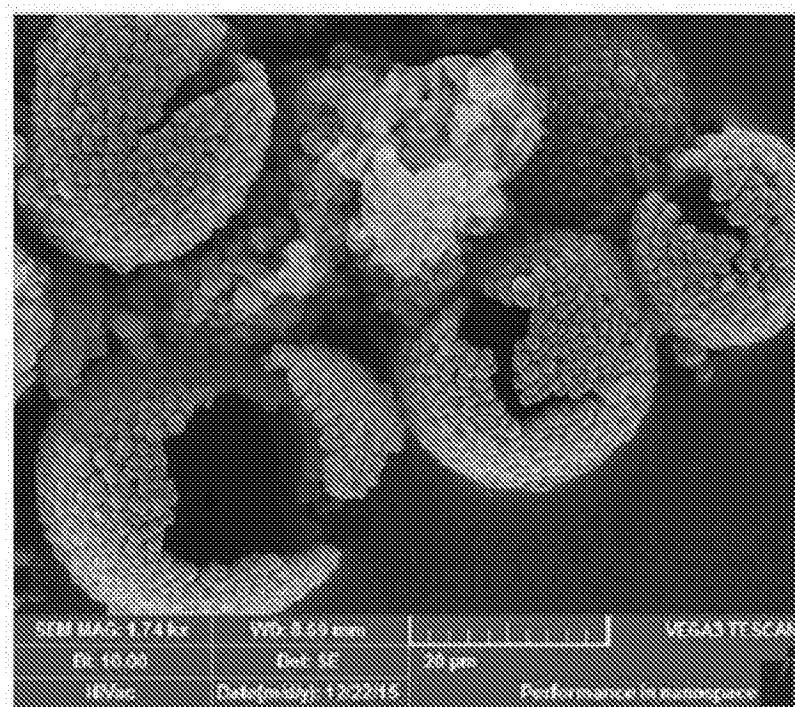


图 2

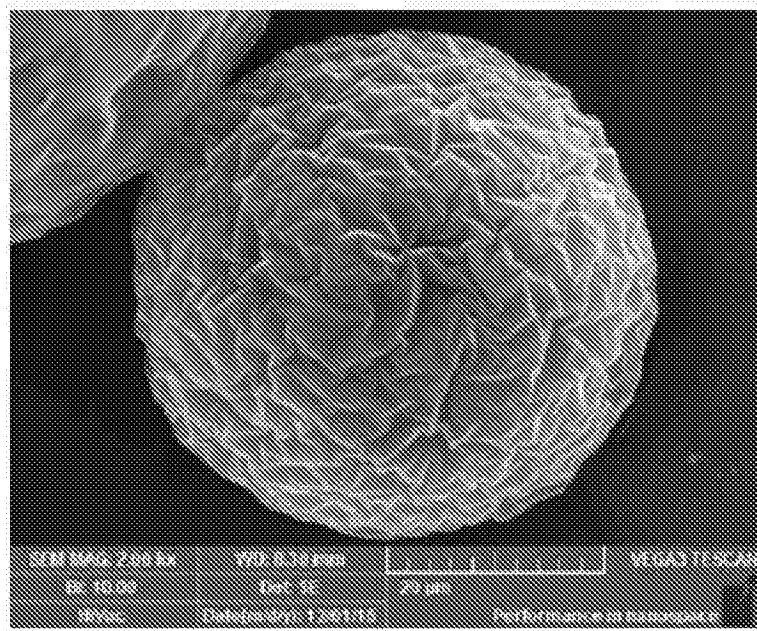


图 3

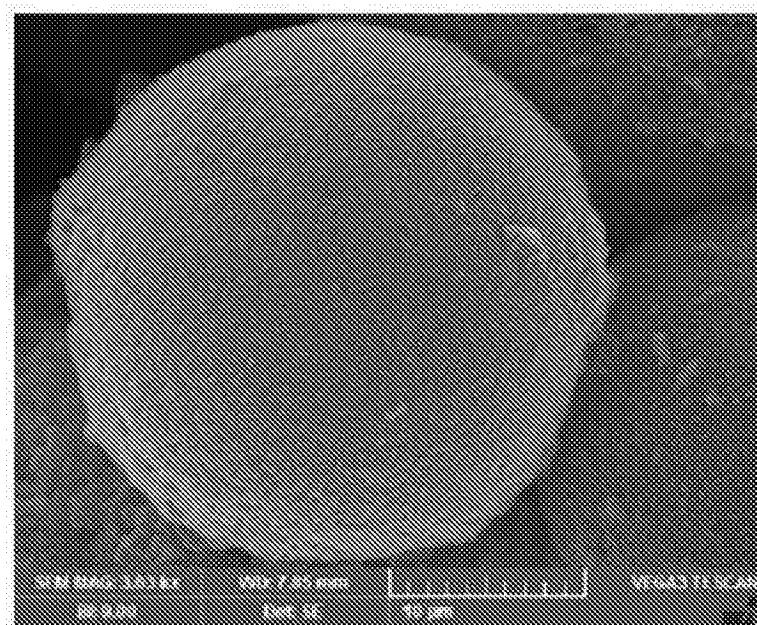


图 4