



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107417841 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201710679689.9

C08F 222/04(2006.01)

(22)申请日 2017.08.10

C08F 222/40(2006.01)

(71)申请人 北京化工大学

C08F 222/06(2006.01)

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

C08F 257/02(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

C08F 212/36(2006.01)

(72)发明人 杨万泰 孙乔乔 陈冬 周良宇
王力 赵长稳 马育红

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 刘萍

(51)Int.Cl.

C08F 212/08(2006.01)

C08F 222/08(2006.01)

C08F 2/06(2006.01)

C08F 218/08(2006.01)

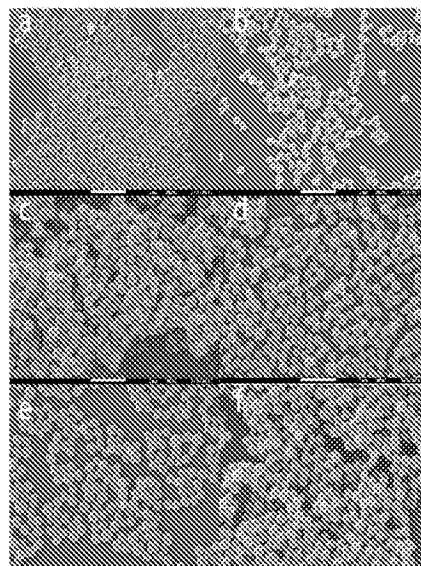
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球的方法

(57)摘要

本发明提供了一种高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球的方法。该方法采用自稳定沉淀聚合的方式,用于由给电子单体和受电子单体共同组成的电荷转移络合物体系的聚合,高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球;向体系中引入交联单体可以制备功能性交联聚合物微球,且进一步降低所制备聚合物微球粒径,提高收率;以小粒径的聚合物微球为模板可进一步制备小粒径核壳及中空结构功能性微球。本发明的方法合成路线简单,操作安全方便,可以高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球,以及核壳和中空等特殊结构聚合物纳米微球,而且所制备聚合物微球粒径均一,功能性基团含量高,适用于功能性聚合物纳米微球工业化生产。

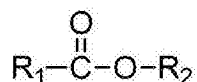


1. 一种高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球的方法,其特征在于:采用自稳定沉淀聚合技术,在低温条件下进行聚合反应,自稳定沉淀聚合体系由单体、溶剂和引发剂组成,具体步骤如下:

首先,将单体溶解分散在溶剂中;其次,在惰性气体保护下,采用油溶性低温自由基聚合引发剂或引发体系在10℃至50℃低温条件下引发自稳定沉淀聚合反应,反应结束所制备单分散聚合物微球分散在反应体系中;最终,通过离心分离或过滤的方式将聚合物微球从反应体系中分离,即可高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球;

其中给电子单体由苯乙烯类单体、醋酸乙烯酯的一种或者几种组成;受电子单体由MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐、 α -亚甲基- γ -丁内酯的一种或者几种共同组成;反应体系中单体的质量百分比浓度为0.5-30%;给电子单体和受电子单体的摩尔比在1:1~1:2之间。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述自稳定沉淀聚合体系中溶剂为有机酸烷基酯、酮与烷烃的混合溶液、二甲苯的一种或几种组成;其中所述有机酸烷基酯的结构通式为



其中R₁为H、C原子数为1-8的烷基、苄基、苯基或者取代苯基,R₂为含有1-5个C原子数为的烷基;酮与烷烃混合溶液中酮的体积分数为5%-65%,所述的酮选自丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基酮或甲基异丙基酮,所述的烷烃选自正戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷或异辛烷。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述自稳定沉淀聚合反应体系中油溶性引发剂由低温偶氮类自由基引发剂、低温过氧化物类自由基引发剂、或油溶性氧化还原引发体系的一种或者几种组成,体系中引发剂用量为单体质量的0.05~5wt%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述自稳定沉淀聚合反应体系中还能引入交联单体,交联单体为双官能度和/或多官能度单体,由芳香族二乙烯基化合物、双官能度或者多官能度(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、共轭二烯烃的一种或者几种组成,交联单体用量为单体质量的1~60wt%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所制备的小粒径功能性聚合物纳米微球作为模板,进一步用于核壳或中空结构聚合物纳米微球的制备,所制备功能性中空聚合物微球粒径为200至300nm。

一种高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过自稳定沉淀聚合体系高收率制备功能性聚合物纳米微球的新方法,该方法可用于由给电子单体和受电子单体共同组成的电荷转移络合物体系的自稳定沉淀聚合,用于高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球。

背景技术

[0002] 自从1955年美国里海大学乳液聚合物研究所首次成功制备了粒径高度均一的聚苯乙烯微球以来(Bradford E B,Vanderhoff J W.Electron microscopy of monodisperse latexes[J].Journal of Applied Physics,1955,26(7):864-871.),功能聚合物微球的制备就成为高分子领域研究的热点之一。单分散聚合物微球具有比表面积大、表面易修饰、粒子大小均一等特点,其应用不仅深入到日常生活的方方面面,而且近年来已经进入到生物化学以及电子信息材料等高尖端技术领域。

[0003] 功能聚合物微球广泛的应用前景吸引了研究人员的广泛关注,开发了多种成熟的制备方法。尺寸均一聚合物微球的制备方法大致可分为两大类:(1)体系中加入稳定剂。如悬浮聚合(悬浮剂)、乳液聚合(乳化剂)及分散聚合(稳定剂);(2)体系中无稳定剂,如近年来开发交联沉淀聚合和蒸馏沉淀聚合等。第一类方法中,悬浮聚合体系通常用于制备0.01-5mm的大尺寸聚合物微球,分散聚合体系所制备微球的尺寸通常为微米级,乳液聚合体系虽可以制备粒径50-500nm的小粒径微球,但体系需加入稳定剂(乳化剂),造成后处理工艺繁杂,并对聚合物微球物理化学性能产生一定的影响。第二类方法一般用以制备500nm以上的微球,体系单体浓度低,大大降低了聚合效率,常采用乙腈等毒性大的溶剂作分散介质,易导致环境污染及安全问题;蒸馏沉淀聚合操作复杂,交联沉淀聚合体系中加入必需的交联剂后易产生形状不规则粒子、粒径分布变宽。

[0004] 如上所述,“纯净的”单分散功能性聚合物纳米微球的大规模高收率制备还存在一定的难度,特别是小粒径、含有高密度功能性基团的聚合物纳米微球。

[0005] 在以往的研究过程中,本申请人在一系列专利里公开了自稳定沉淀聚合制备单分散共聚物微球方法。例如专利号为ZL200310115329.4的中国专利公开的“马来酸酐与醋酸乙烯酯共聚反应的方法”,专利号为ZL200810101948.0的中国专利公开的“一种苯乙烯/马来酸酐共聚反应的方法”,上述专利公开了通过自稳定沉淀聚合制备一系列尺寸和组成不同的单分散聚合物微球的方法。在上述专利的基础上,本申请人在专利号为ZL201310518323.5的中国专利公开的“一种功能性中空聚合物微球的制备方法”进一步提出了以自稳定沉淀聚合的得到的微球为模板制备功能性中空微球的方法。

[0006] 与其他方法相比,上述体系无需任何稳定剂的加入,反应体系单体浓度较高,反应条件温和,操作工艺简单,易于分离纯化,而且所制得的功能性聚合物微球粒径可控,粒径分布均匀,可通过单体浓度以及转化率的改变控制聚合物微球尺寸,最终产品微球直径通常在0.5~2 μ m之间。

[0007] 上述自稳定沉淀聚合体系可以在一定程度上克服常规制备方法的缺点,而且所制

备的聚合物微球带有高密度的酸酐功能性基团。该自稳定沉淀聚合具有微球粒径随着反应时间延长(单体转化率的升高)而增大的特点,故虽成核时尺寸较小,如100~200nm,但聚合结束时,所制备的聚合物微球尺寸较大,通常为0.5~2 μ m,难以高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球。

[0008] 针对上述内容提到的不足,本发明提出通过低温引发聚合的方式,在低温条件下进行自稳定沉淀聚合,以利于体系中聚合物沉积成核,使得所制备聚合物微球粒径减小,实现高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球的目的。降低聚合温度可以显著降低聚合物在溶液体系中的溶解性,从而有效促进聚合物微球核的形成,同时采用低温高效引发剂可以在降低温度的条件下提高聚合速度,以实现低温条件下高单体转化率;从而可以提高聚合体系中核形成的数量,进而实现小粒径功能性聚合物纳米微球的高收率制备。

[0009] 所制备的小粒径功能性聚合物纳米微球可作为模板,进一步用于核壳及中空等特殊结构聚合物纳米微球的制备,在高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球的基础上,通过分步加料一锅法制备核壳以及中空结构聚合物微球,因模板核粒径较小,所制备功能性中空聚合物微球粒径可大幅减低,以期应用于药物包埋、释放,微反应器等领域。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种通过自稳定沉淀聚合体系高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球的新方法。

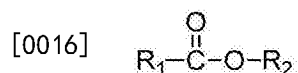
[0011] 基于上述分析以及自稳定沉淀聚合体系的反应机理,本发明的具体思路为:采用油溶性低温高效自由基聚合引发剂或引发体系,在低温条件下进行自稳定沉淀聚合反应,提高成核期聚合体系中成核数量,并减小核的尺寸,以实现高单体转化率条件下小粒径功能性聚合物纳米微球的制备。

[0012] 具体地,高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球采用自稳定沉淀聚合技术,在低温条件下进行聚合反应,具体步骤如下:

[0013] 首先,将适量的单体加入到溶剂中,溶解分散均匀。

[0014] 自稳定沉淀聚合体系的单体由给电子单体和受电子单体共同构成,其中给电子单体包括:苯乙烯(St)等苯乙烯类单体(α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯等)、醋酸乙烯酯(VAc)一种或者几种,受电子单体包括:马来酸酐(MAH)、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐、 α -亚甲基- γ -丁内酯的一种或者几种;给电子单体和受电子单体的摩尔比为1:1-1:4,优选1:1-1:3;反应体系的单体浓度为0.5-40wt%。由于给电子单体和受电子单体会形成电荷转移络合物,一般聚合条件下仅能得到线型交替共聚物。

[0015] 自稳定沉淀聚合体系的溶剂可以是有机酸烷基酯或者酮与烷烃的混合溶液。其中所述有机酸烷基酯的结构通式为



[0017] 其中 R_1 为H、C原子数为1-8的烷基,苄基,苯基或者取代苯基, R_2 为C原子数为1-5的烷基。有机酸烷基酯包括甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸苄酯、乙酸苯酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、

丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸异戊酯、异丁酸乙酯、异戊酸乙酯、异戊酸异戊酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异戊酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、苯乙酸丙酯、苯乙酸丁酯、苯乙酸异戊酯等酯类溶剂；酮与烷烃混合溶液中酮的体积分数为5%~65%，所述的酮选自丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮，所述的烷烃选自正戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷和异辛烷等烷烃溶剂。

[0018] 其次，在惰性气体保护下，采用油溶性低温自由基聚合引发剂或引发体系在10~60℃低温条件下引发自稳定沉淀聚合反应，优选40~60℃下实施聚合反应。自稳定沉淀聚合体系所用引发剂为本专业的技术人员所熟知的普通低温高效油溶性自由基引发剂，可以是偶氮类引发剂、过氧化物引发剂、氧化还原引发体系的一种或者几种组成，体系中引发剂含量为单体质量的0.05~2.5wt%，优选0.3~1.0wt%。所述的低温高效偶氮类引发剂包括：2,2-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊氧)、偶氮二异庚氧(ABVN)等；所述低温高效过氧化物引发剂包括：过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)、过氧化二碳酸(十六烷基酯)、过氧化新癸酸叔戊酯、过氧化新戊酸叔戊酯，过氧化苯氧基乙酸1,1,3,3-四甲基丁酯、双(叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯(TBCP)等；所述低温高效氧化还原引发剂包括：过氧化苯甲酰(BPO)/N,N-二甲基-对甲苯胺(DMT)、过氧化苯甲酰(BPO)/N,N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺(DHET)等。

[0019] 最后，反应结束所制备单分散聚合物微球分散在反应体系中；通过离心分离或过滤的方式将聚合物微球从反应体系中分离，即可高收率制备小粒径功能性聚合物纳米微球。

[0020] 自稳定沉淀聚合体系中可引入二乙烯基苯(DVB)等交联单体，可以进一步降低微球粒径，以制备小粒径交联聚合物纳米微球。将适量的给电子单体和受电子单体以及交联单体加入到溶剂中，溶解分散均匀后，在惰性气体保护下，采用油溶性低温自由基聚合引发剂或引发体系在10℃~60℃低温条件下引发自稳定沉淀聚合反应，通过离心分离或过滤的方式将聚合物微球从反应体系中分离，即可高收率制备小粒径交联聚合物纳米微球。交联单体为双官能度和/或多官能度单体，由芳香族二乙烯基化合物、双官能度或者多官能度(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、共轭二烯烃的一种或者几种组成，交联单体用量为单体质量的1~80wt%，优选2~40%。

[0021] 除制备交联微球之外，还可以上述小粒径聚合物纳米微球为模板制备得到小粒径的功能性中空聚合物微球：首先，在自稳定沉淀聚合体系所制备的小粒径功能性聚合物纳米微球分散体系中，原位加入壳层单体、引发剂、交联剂和溶剂，通过沉淀聚合制备壳层为交联介孔结构的核壳聚合物微球；最后将聚合物微球核通过溶解方式除去，即可得到小粒径的功能性中空聚合物微球。

[0022] 采用自稳定沉淀聚合工艺制备小粒径的功能性聚合物纳米微球的原因在于，与常见的聚合体系相比，自稳定沉淀聚合体系无需搅拌，而且产物纯净、容易分离，可以获得粒径分布为单分散的聚合物粒子，同时聚合反应速度快，产率高，而且产物的粒径可以通过引发体系、反应温度、单体浓度调整进行方便的调节(粒径范围100~500nm)。

[0023] 具体地，以苯乙烯和马来酸酐为单体，ABVN为引发剂，小粒径功能性聚合物纳米微球的反应体系配方及操作步骤如下(以单体浓度为6%为例)。

[0024] 引发剂：偶氮二异庚腈(ABVN) 0.014g；

[0025] 单体:苯乙烯(St) 1.56g;马来酸酐(MAH) 1.47g

[0026] 溶剂:乙酸异戊酯50mL

[0027] 操作步骤如下:

[0028] 将混合单体溶解在50mL乙酸异戊酯中配制成单体浓度为2wt%、4wt%和6wt%的溶液,将适量引发剂溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到45-60℃下反应8h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥即得功能性共聚物纳米微球。

[0029] 产物的转化率通过重量法计算测得;由扫描电镜(SEM)观察微球的形貌,根据所得样品的SEM照片,使用软件测量至少100个微球粒径,经由下面公式计算,微球的大小用平均粒径(D_n)来表示,粒径分布用分散系数(U)表示,公式如下:

$$[0030] \quad D_n = \frac{\sum_{i=1}^k D_i}{N}$$

$$[0031] \quad D_w = \frac{\sum_{i=1}^k D_i^4}{\sum_{i=1}^k D_i^3}$$

$$[0032] \quad U = D_w / D_n$$

[0033] 其中 D_i 为第 i 个微球的直径, N 为微球总数, D_w 为定义的数学平均粒径。

[0034] 中空聚合物微球的壳层厚度通过透射电镜(TEM)确定,根据所得样品的TEM照片,使用软件测量至少100个微球的壳层厚度,经由下面公式计算,壳层厚度的大小用平均壳层厚度(d_n)来表示,

$$[0035] \quad d_n = \frac{\sum_{i=1}^k d_i}{N}$$

[0036] 其中 d_i 为第 i 个微球的直径, N 为微球总数。

[0037] 本发明所制备的小粒径(交联)功能性聚合物纳米微球的平均粒径为100-400nm,粒径分布的分散系数为1.01-1.1,为单分散或者接近单分散性,通过单体浓度以及温度等条件的改变可有效控制聚合物微球尺寸。本发明所制备的中空聚合物微球的平均粒径为150-600nm,平均壳层厚度为20-200nm,粒径分布的分散系数为1.01-1.1,为单分散或者接近单分散性。中空聚合物微球的尺寸、壳层厚度、壳层交联程度以及壳层中功能性基团含量均可以通过聚合体系组成的改变进行简单的控制。

[0038] 本发明制备的这样尺寸较小的功能性纳米微球可水解为带有羧基的聚阴离子pH响应型药物载体,由于体积较小,可以进入细小的血管,同时根据pH的变化可以实现药物的控释,药物的疗效可以得到大大的提高;可以作为微反应器得到预先设计的物质,较小的粒径使其在特殊要求的反应中起重要作用;可以通过进一步加工成空心微球,粒径越小,其比表面积越大,对于吸附染料等方面有很大优势;可以在微球里面包裹荧光分子,其尺寸较小的特点可使其做特殊用途的免疫检测试剂;在精密分析化学中通常要求尺寸较小以达到更高的测试精准度,上述方法制备的小粒径的功能性纳米微球可满足其要求等。

[0039] 本发明与已有技术相比具有以下特点:

[0040] (1) 本发明提供的功能性聚合物纳米微球及其制备方法,体系中无需加入稳定剂或表面活性剂,反应条件温和,操作工艺简单,所制备功能性聚合物纳米微球表面洁净。

[0041] (2) 本发明所制备功能性聚合物纳米微球及其制备方法, 工艺简单, 易于控制, 效率较高, 可避免环境污染和安全问题。

[0042] (3) 本发明所制备功能性聚合物纳米微球形貌规整, 粒径较小且单分散性良好, 可以通过单体浓度、温度等条件对其实现可控, 而且表面功能性基团密度较高, 具有很强的可设计性, 因此可大大扩展其在生物医疗、药物载体等方面的应用。

附图说明

[0043] 图1为不同聚合时间的小粒径功能性聚合物微球的扫描电镜照片。标尺为100nm。
(a) 10min (b) 20min (c) 80min (d) 160min (e) 320min (f) 480min。

具体实施方式

[0044] 以下通过实例说明本发明的技术方案, 然而这些实例并不限制本发明。

[0045] 实施例1: 将St 1.04g和MAH 0.98g溶解在50mL乙酸异戊酯中, 将引发剂ABVN 0.007g溶解在上述溶液中, 通氮气15min以除去体系中的氧气, 之后将溶液加热到45℃下反应8h。反应完成后, 将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min, 并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重, 即得功能性共聚物纳米微球。

[0046] 通过重量法计算得到收率为74%, 统计其微球粒径约为184nm, 粒径分布系数为1.03。

[0047] 实施例2: 将St 1.04g和MAH 0.98g溶解在50mL乙酸异戊酯中, 将引发剂ABVN 0.009g溶解在上述溶液中, 通氮气15min以除去体系中的氧气, 之后将溶液加热到50℃下反应8h。反应完成后, 将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min, 并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重, 即得功能性共聚物纳米微球。

[0048] 通过重量法计算得到收率为94%, 其微球粒径约为267nm, 粒径分布系数为1.02。

[0049] 实施例3: 将St 1.04g和MAH 0.98g溶解在50mL乙酸异戊酯中, 将引发剂ABVN 0.007g溶解在上述溶液中, 通氮气15min以除去体系中的氧气, 之后将溶液加热到60℃下反应8h。反应完成后, 将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min, 并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重, 即得功能性共聚物纳米微球。

[0050] 通过重量法计算得到收率为94%, 统计其微球粒径约为278nm, 粒径分布系数为1.02。

[0051] 实施例4: 将St 0.52g和MAH 0.49g溶解在50mL乙酸异戊酯中, 将引发剂ABVN 0.004g溶解在上述溶液中, 通氮气15min以除去体系中的氧气, 之后将溶液加热到50℃下反应8h。反应完成后, 将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min, 并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重, 即得功能性共聚物纳米微球。

[0052] 通过重量法计算得到收率为74%, 其微球粒径约为198nm, 粒径分布系数为1.04。

[0053] 实施例5: 将St 1.56g和MAH 1.47g溶解在50mL乙酸异戊酯中, 将引发剂ABVN 0.009g溶解在上述溶液中, 通氮气15min以除去体系中的氧气, 之后将溶液加热到50℃下反应8h。反应完成后, 将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min, 并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重, 即得功能性共聚物纳米微球。

[0054] 通过重量法计算得到收率为94%, 其微球粒径约为276nm, 粒径分布系数为1.02。

[0055] 实施例6:将St 1.04g和MAH 0.98g溶解在50mL乙酸异戊酯中,将引发剂TBCP 0.007g溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到50℃下反应8h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重,即得功能性共聚物纳米微球。

[0056] 通过重量法计算得到收率为100%,其微球粒径约为253nm,粒径分布系数为1.02。

[0057] 实施例7:将St 0.25g和MAH 0.24g溶解在50mL乙酸异戊酯中,将引发剂TBCP 0.003g溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到40℃下反应8h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重,即得功能性共聚物纳米微球。

[0058] 通过重量法计算得到收率为86%,其微球粒径约为126nm,粒径分布系数为1.04。

[0059] 实施例8:将St 0.52g和MAH 0.49g溶解在50mL乙酸异戊酯中,将引发剂TBCP 0.004g溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到35℃下反应8h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重,即得功能性共聚物纳米微球。

[0060] 通过重量法计算得到收率为83%,其微球粒径约为142nm,粒径分布系数为1.03。

[0061] 实施例9:将VAc 0.43g和MAH 0.49g溶解在50mL乙酸丁酯中,将引发剂ABVN 0.005g溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到45℃下反应10h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸丁酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重,即得功能性共聚物纳米微球。

[0062] 通过重量法计算得到收率为74%,统计其微球粒径约为98nm,粒径分布系数为1.03。

[0063] 实施例10:将St 0.52g和衣康酸酐1.12g溶解在50mL乙酸丁酯中,将引发剂TBCP 0.007g溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到45℃下反应8h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸丁酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重,即得功能性共聚物纳米微球。

[0064] 通过重量法计算得到收率为83%,统计其微球粒径约为142nm,粒径分布系数为1.03。

[0065] 实施例11:将St 0.52g和马来酰亚胺0.98g溶解在50mL体积比为1:4的丁酮/正己烷混合溶剂中,将引发剂BPO/DMT各0.007g溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到45℃下反应8h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸丁酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重,即得功能性共聚物纳米微球。

[0066] 通过重量法计算得到收率为81%,统计其微球粒径约为151nm,粒径分布系数为1.03。

[0067] 表1 高产率制备功能性聚合物纳米微球实施例汇总表

[0068]

编号	共聚 单体	引发剂	温度 /°C	单体浓 度/%	转化率 /%	粒径 /nm
1	St/MAH	ABVN	45	4	72	184
2	St/MAH	ABVN	50	4	91	261
3	St/MAH	ABVN	60	4	96	278
4	St/MAH	ABVN	50	2	76	198
5	St/MAH	ABVN	50	6	94	276
6	St/MAH	TBCP	50	4	100	253
7	St/MAH	TBCP	40	1	86	126
8	St/MAH	TBCP	35	2	83	142

[0069]

9	VAc/MAH	ABVN	45	2	74	98
10	St/衣康 酸酐	TBCP	45	2	83	142
11	St/马来酰 亚胺	TBCP	45	2	81	151

[0070] 实施例12:将St 0.25g和MAH 0.24g溶解在50mL乙酸异戊酯中,将引发剂TBCP 0.003g溶解在上述溶液中,并加入交联单体乙二醇二甲基丙烯酸酯0.006g,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到40°C下反应8h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重,即得功能性共聚物纳米微球。

[0071] 通过重量法计算得到收率为100%,其微球粒径约为115nm,粒径分布系数为1.04。

[0072] 实施例13:将St 0.25g和MAH 0.24g溶解在50mL乙酸异戊酯中,将引发剂ABVN 0.003g溶解在上述溶液中,并加入交联单体DVB 0.004g,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到45°C下反应8h。反应完成后,将反应产物在4000r/min的转速下离心分离10min,并分别加入乙酸异戊酯和石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重,即得功能性共聚物纳米微球。

[0073] 通过重量法计算得到收率为100%,其微球粒径约为118nm,粒径分布系数为1.04。

[0074] 实施例14:将St 0.52g和MAH 0.49g溶解在50mL乙酸异戊酯中,将引发剂ABVN 0.007g溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到45°C下反应5h。反应完成后,冷却至30°C,在搅拌条件下将正庚烷25mL、MAH 0.49g和DVB 0.46g加入,最后加入ABVN 0.007g并将体系逐渐升温到50°C并恒温6h。反应完成后,在上述体系中加入溶剂丙酮50mL,搅拌30min,即得小粒径的功能性中空聚合物微球。转化率在99%以上,此中

空聚合物微球的核壳比例为1:1(特指核壳层中功能性单体MAH的物质的量比,以下同),粒径为255nm,壳层厚度为81nm。

[0075] 实施例15:将St 0.52g和MAH 0.49g溶解在50mL乙酸异戊酯中,将引发剂TBCP 0.007g溶解在上述溶液中,通氮气15min以除去体系中的氧气,之后将溶液加热到40℃下反应5h。反应完成后,冷却至30℃,在搅拌条件下将正庚烷25mL、MAH 0.49g和DVB 0.46g加入,最后加入TBCP0.007g并将体系逐渐升温到50℃并恒温6h。反应完成后,在上述体系中加入溶剂丙酮50mL,搅拌30min,即得小粒径的功能性中空聚合物微球,转化率在99%以上,此中空聚合物微球的核壳比例为1:1,粒径为243nm,壳层厚度为74nm。

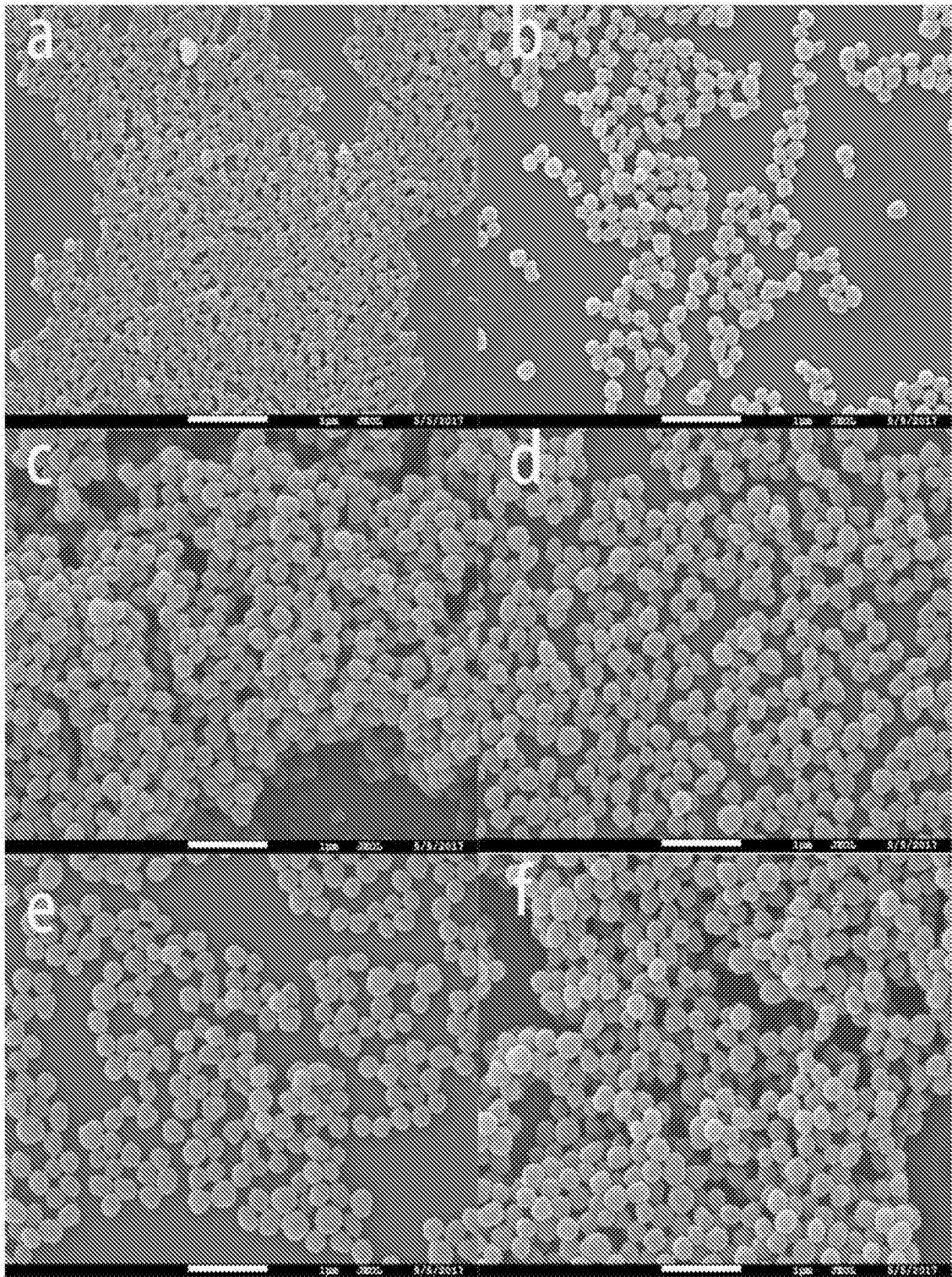


图1