

聚酰胺微球的研究进展

张 娜¹,赵大江¹,杨桂生^{1,2*}

(1.合肥工业大学 化学与化工学院,合肥 230009; 2.上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司,上海 201109)

摘要:本文系统归纳了聚酰胺微球常用的各种制备方法,对各种方法的优缺点进行了评价,重点介绍了本课题组采用反应诱导相反转法制备聚酰胺微球的研究进展。此外,概述了聚酰胺微球在选择性激光烧结(SLS)、吸附等领域的应用,并分析了存在的问题和未来的发展趋势。

关键词:聚酰胺微球; 相分离; 反应诱导相反转; 聚酰胺基纳米复合微球

引言

聚酰胺微球因其在药物载体、物质吸收和解吸、生物工程等领域的潜在应用而备受关注。由于其独特的表面特性,聚酰胺微球可广泛应用于旋转成型、粉末涂料、压制烧结、3D 打印等工业领域^[1,2]。此外,聚酰胺和无机纳米颗粒的结合为合成具有优越的机械、电学、光学或磁性能的复合微球提供了机会。聚酰胺基纳米复合微球兼具聚酰胺的可塑性、易加工性和无机粒子的高强度、热稳定性。本文拟将聚酰胺微球方面的研究进展做一综述,主要内容包括制备方法、应用领域,并对其发展前景进行了展望。

1 聚酰胺微球的制备

就目前的研究现状来看,聚酰胺微球的制备方法包括物理法(机械研磨法、溶剂沉析法及熔融共混法)和化学法(沉淀聚合、乳液聚合、悬浮聚合以及反应诱导相分离法)两大类,如图 1 所示。

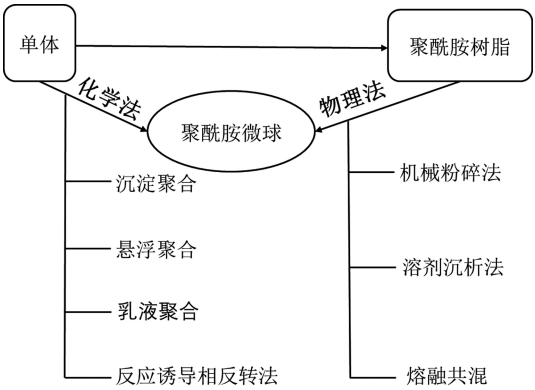


图 1 聚酰胺微球的制备途径

Figure 1 Routes for the preparation of the polyamide microspheres

1.1 物理法

1.1.1 机械粉碎法 目前,在商业应用中制备聚酰胺微球的方法主要是对合成好的聚酰胺树脂进行再加工。最常见的处理方法是利用聚酰胺在低温下脆化的特点对其进行深冷粉碎^[3,4]。该法的优点是适用范围广,工艺简单,产量高,适合工业化生产。缺点是能耗大,所得微球形状不规则、流动性差且孔隙度

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.014
收稿:2018-11-30;修回:2018-12-04;
作者简介:张娜(1987-),女,博士研究生,研究方向为聚酰胺微球的制备与应用;
* 通讯联系人:杨桂生,男,教授。E-mail:hfut20110766@163.com,ygs@geniuscn.com.

低。汤教佳等^[5]为改善经深冷粉碎法得到的聚酰胺 6 (PA6)粉末的流动性,研究了不同种类和含量的流动助剂对其流动性的影响。Chen 等^[6]利用自制的磨盘形-力反应器,直接以碾压的方式在室温下制备了 PA6 微球,通过调节碾压时间、碾压速度调控粉末粒径大小,但由于较强的机械力作用,致使尼龙长链部分断裂,导致 PA6 机械性能有所下降,同时对结晶尺寸也有较大影响。

1.1.2 溶剂沉析法 另一种常见的方法是溶剂沉析法,该法生产过程易于控制,溶剂可回收利用,所制备的聚酰胺微球粒径均匀,孔隙度高。此法通常包括四种实施途径:

(1) 添加不良溶剂

Wang 等^[7]以聚吡咯烷酮为分散剂将聚酰胺 12(PA12)溶于甲酸中,然后将乙醇作为不良溶剂添加到此混合溶液中,使之发生相分离。通过调整相分离的温度和乙醇的添加量,可以得到平均粒径为 39.2 μm 到 128.9 μm 的 PA12 微球,所得微球的形貌、大小和烧结窗口符合材料在 SLS 加工中的适用性准则。此方法的优点是无需高温高压设备、工艺简便、容易实施;缺点是需要消耗大量的溶剂,微球粒径不易控制。在此研究基础上,Wang 等^[8]首先采用溶剂沉析法制备了直径 20~80 μm 、有一定孔隙体积的 PA6 多孔微球,然后在 PA6 多孔微球框架中原位生成了二氧化硅(SiO_2),从而获得了一种新型的、性能可控的 PA6/ SiO_2 复合微球。 SiO_2 的加入有效提高了复合微球的堆积密度、导电性和 PA6 的结晶度,降低了结晶温度,拓宽了应用于 SLS 的烧结窗口,同时降低了复合微球的吸水率,提高了 SLS 成型的精度。这种聚合物基复合微球制备技术可以为调整材料的功能提供了新的思路,对用于 SLS 成型材料的设计与开发具有很好的参考价值。图 2 是制备 PA6/ SiO_2 复合微球的工艺流程图。

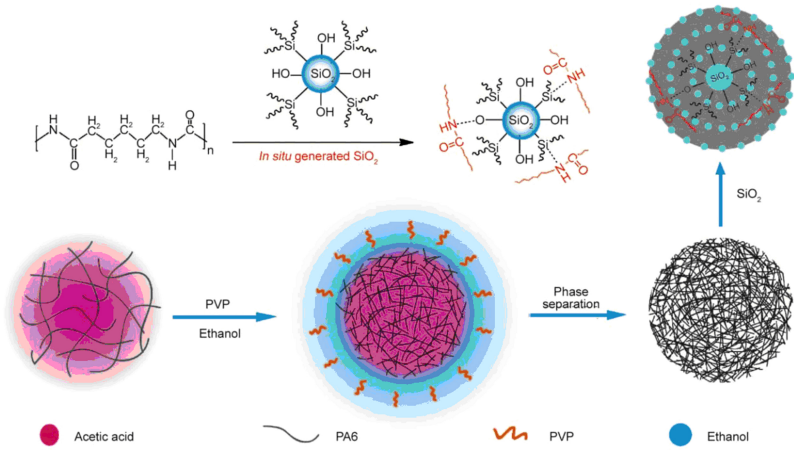


图 2 制备 PA6/ SiO_2 复合微球的工艺流程图^[8]

Figure 2 Schematic of the preparation of PA6/ SiO_2 composite microspheres^[8]

(2) 冷却法

Hou 等^[9,10]开发了一种简单的技术来制备粒径均匀的聚酰胺微球,如 PA6、PA66 和 PA6/PA12 微球。此法包括两步:在磁力搅拌的情况下把聚酰胺溶在 θ 溶剂中;将溶液升温到 θ 温度以上,然后快速冷却以完成相分离。此方法的优点是原料简单、反应时间短、易于操作,缺点是微球产率低。图 3 给出了在此相分离过程中单分散聚酰胺颗粒形成的机理。

在 SLS 工艺领域,通常对聚酰胺溶液进行冷却降温,使得聚酰胺微球沉淀析出,以制备用于 SLS 成型的原料。杨旭生等^[11]制备了一种优质的 PA6 微球,粒径集中在 65~100 μm ,球形度高,流动性较好,有着较高的堆积密度。为了提高用于 SLS 的聚酰胺微球材料的机械性能,彭梦飞等^[12]和谭支林等^[13]利用溶剂沉析法分别制备了粒径约为 75 μm 的 PA12/有机蒙脱土复合微球和粒径约为 100 μm 的 PA12/氧化石墨烯复合微球。实验结果表明,添加了纳米填料的 PA12 复合微球的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量和热性能较纯 PA12 有了较大的提高,而且其冲击韧性也有小幅增加。Yan 等^[1,2]通过对 PA12

溶液进行冷却,使得 PA12 沉淀析出,制备了包裹金属粒子和钛酸钾晶须的 PA12 复合微球,并应用于 SLS 工艺领域。实验表明,复合微球在 SLS 中的烧结特性和力学性能比纯 PA12 微球提高了很多。Shi 等^[14]报道了一种新型聚酰胺弹性体微球的制备以及对其进行 SLS 处理,研究了溶剂、溶解温度、时间、冷却方法和速度对产物粒径和形貌的影响。与纯 PA12 相比,聚酰胺弹性体微球在 SLS 工艺中具有较低的料层温度和较宽的烧结窗口。烧结窗口越宽,SLS 的可加工性越好,而较低的料层温度有利于物料的循环利用,降低了 SLS 设备的要求。

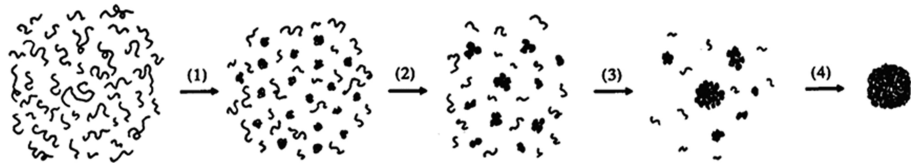


图 3 相分离过程中聚酰胺颗粒形成的示意图^[9]

Figure 3 Schematic representation of the formation of polymer particles during phase separation^[9]

Shahzad 等^[15]以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,利用溶剂沉析法制备了平均粒径为 50mm 的 Al₂O₃-PA 复合微球,其原理如图 4 所示,并研究了间接 SLS 工艺制备的氧化铝功能件中聚合物含量和 SLS 参数对坯体和烧结密度的影响。

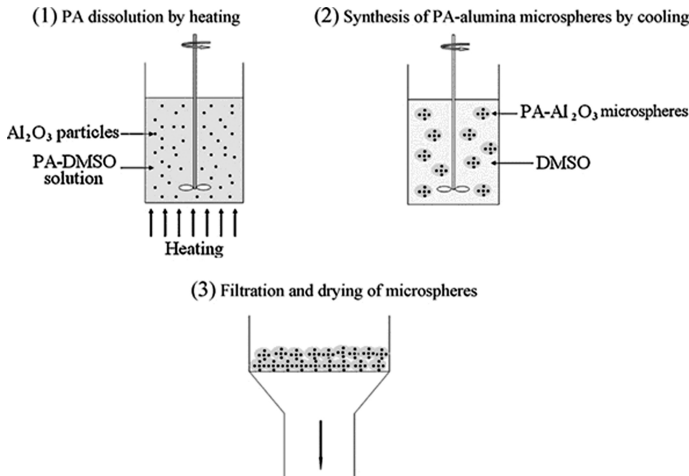


图 4 Al₂O₃-PA 微球生产工艺示意图^[15]

Figure 4 Schematic of the Al₂O₃-PA microsphere production process^[15]

(3) 喷雾干燥法

Wahab 等^[16]利用纳米粒子增强来提高 PA6 微球材料的力学性能,采用喷雾干燥的方式制备了 PA6/纳米粒子复合微球,研究发现其在 SLS 中作为原料能够在一定程度上克服现有材料的局限性。纳米粒子均匀分散在基体中的 PA6 复合微球的制备过程如图 5 所示,微球粒径分布为 10~40μm。

(4) 微乳液/溶剂置换混合法

Crespy 等^[17]采用一种改进的溶剂置换法,将溶解在甲酸中的 PA6 加入到以聚乙烯醇(PVA)作为稳定剂的水相中,同时对水相进行超声波处理,以获得稳定的亚微米的 PA6 纳米颗粒。

1.1.3 熔融共混法 Cai 等^[18,19]基于 Fe₃O₄ 纳米粒子在聚苯乙烯(PS)/PA6 共混体系中选择性分布于 PA6 相中提出了一种新型的制备 PA6 磁性微球的熔融共混法,并研究了向共混体系中添加功能化 PS 作为增容剂对磁性纳米粒子选择性分布的影响。该方法可使 PA6 复合微球的 Fe₃O₄ 含量达到 50% 以上,并可控制其粒径和粒径分布。对复合磁性微球的形貌、粒度分布和磁性能进行了表征,结果表明,磁性复合微球尺寸分布在 0.5~8.0μm,饱和磁化强度为 42.3emu/g。此方法周期短,并可连续生产,可显著提

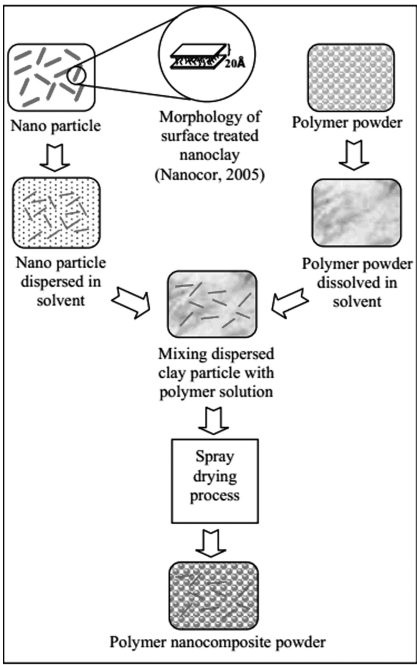


图 5 由纳米粒子和 PA6 组成的聚合物纳米复合微球的制备工艺流程图^[16]
Figure 5 Schematic representation of preparation procedure for polymer nanocomposites, consisting of nano additive particle and PA6 by using a solution method^[16]

高其生产效率,降低成本。

1.2 化学法

目前,在实验室或工业规模上用单体直接合成聚酰胺微球的方法较少,且都是一些探索性研究,主要涉及己内酰胺(CL)的阴离子开环聚合。由单体为原料直接合成 PA6 粉末的方法可以分为乳液聚合、沉淀聚合、悬浮聚合等。一般情况下,由单体直接聚合法合成的聚酰胺微球球形度良好,但很多聚合方法在控制微球粒径上存在很多困难,而且工艺要求严格,产率较低,难于工业化生产,目前还在进一步的探索中。

1.2.1 沉淀聚合 在沉淀聚合中,单体和引发剂等都溶解在溶剂中,而生成的聚酰胺是不可溶的,当聚酰胺达到一定分子量后,即从溶剂中析出,形成微球。

Dan 等^[20~23]对在有机溶剂中 CL 阴离子聚合制备聚酰胺颗粒的合成参数与形貌间的关系进行了一系列研究,重点研究了催化体系(包括活化剂和催化剂的种类及配比)对反应速率和聚酰胺颗粒最终形态的影响,并对聚合与相分离过程之间的竞争作用进行了较为详细的分析。根据催化剂活性及活化剂效率将催化体系分为快/快、快/慢、慢/快、慢/慢四大类,通过这一系列不同催化体系的研究,得到了不同形貌的聚酰胺颗粒。研究表明,活化剂活性越高,形成的聚酰胺颗粒粒径越大;调节催化体系可以控制粒径大小,实现尺寸可控,这对聚酰胺的特定应用非常重要。图 6 给出了制备 PA 颗粒过程中涉及的机理。

1.2.2 悬浮聚合 在悬浮聚合中,反应混合物由两相组成,即液体基质和单体液滴。单体和引发剂(如交联剂)不溶于液相,在液相中形成液滴,聚合反应在每个小液滴内进行。但是,找寻一种对于 CL 阴离子聚合适合的悬浮介质是比较困难的。因为 CL 熔融后粘度很低、溶解能力很强,可与大多数有机溶剂互溶,很难找到一种不与 CL 互溶的溶剂作为悬浮介质。因此,有关 PA6 微球悬浮聚合的报道很少。

Ricco 等^[24]以聚异丁烯(PIB)作为 CL 的悬浮介质,己内酰胺钠作为引发剂,环己基氨甲酰己内酰胺作为活化剂,采用悬浮聚合法制备了粒径为 50~480 μm 的 PA6 微球,从 PIB 的分子量及 CL 的含量对聚合收率、PA6 微球的物理化学性能以及形貌和粒径的影响等方面进行了研究。实验结果表明,这种以

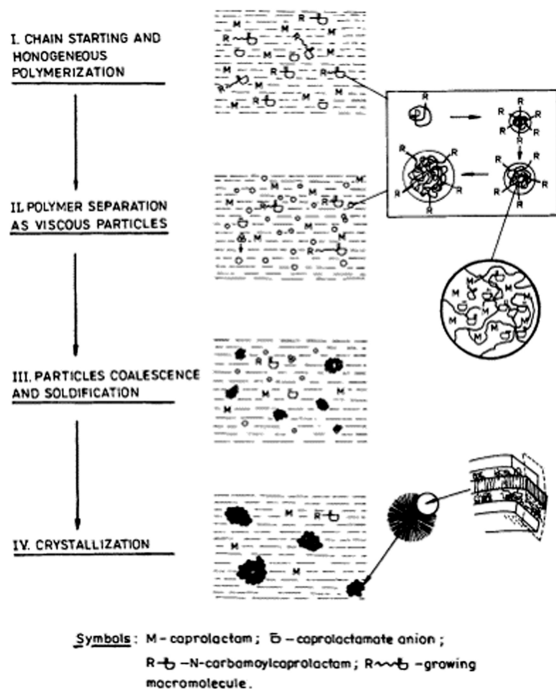


图 6 制备 PA 颗粒所涉及过程的示意图^[20]

Figure 6 Schematic illustration of stages involved in the obtaining of PA granular^[20]

PIB 为介质悬浮聚合的到的 PA6 微球产率高、结构规整性高。通过调整 PIB 分子量和 CL 含量,可以减小颗粒间的聚结现象,使得微球粒径分布变窄。

Dencheva 等^[25,26]报道了一种在甲苯/二甲苯 1 : 1(v/v)混合溶剂中进行 CL 悬浮阴离子开环聚合,制备多孔 PA6 微胶囊(PAMC)的一步法工艺,制得的微胶囊含有分散良好的纳米粘土、金属、金属氧化物或特定的碳同素异形体。这种方法的特点是聚合时间短(约为 60min),聚合温度低($\approx 135^{\circ}\text{C}$),高分子量 PAMC 的转化率约为 85%。它可以将 30%(wt)的负载颗粒引入微胶囊中,并适用于扩大到工业生产,不需要功能化或增容,仅通过常规熔融处理,即可将这些有负载的 PAMC 转化为机械强度高、具有电或磁特性的复合材料。

1.2.3 乳液聚合 乳液聚合制备的聚合物微球粒径较小,一般难以制备出微米级微球,可以制得纳米级聚酰胺微球。与悬浮聚合相比,生产成本低,产品中的乳化剂难以除去。

Crespy 等^[27]首次采用细乳液法制备了粘均分子量 3.4~4 万的纳米级 PA6 微球,并考察了表面活性剂、引发剂和单体的含量对微球粒径、形貌和分子量的影响。该方法先将 CL 和引发剂溶于极性溶剂二甲基亚砜或二甲基乙酰胺中,再加入溶剂油作为连续相,搅拌生成细乳液,并冷冻防止聚合发生。之后,在乳液中加入活化剂 N-乙酰基己内酰胺,升温到 150°C 进行聚合反应,得到 PA6 纳米颗粒。这种直接通过细乳液聚合法制备的 PA6 纳米颗粒,由于结构上存在一些缺陷,机械性能较差,还发现其构筑乳化体系也是非常困难的,难于实现推广应用。总的合成过程如图 7 所示。

1.2.4 反应诱导相反转法 反应诱导相反转法是一种新的制备聚酰胺微球的方法,其思想来源于早先用热塑性树脂增韧热固性树脂的研究。需要注意的是,这种命名方法不像乳液聚合、悬浮聚合、沉淀聚合等是描述具体工艺流程的,而是描述聚合过程中的相分离现象。在此主要介绍本课题组于近年来基于反应诱导相反转法合成了一系列聚酰胺微球的研究进展。

Pei 等^[28]报道了一种制备球形规则、粒径可控的 PA6 微球的方法。首先将 CL 与苯乙烯熔融共混,在低温下进行苯乙烯自由基聚合后,升温加入催化剂引发 CL 阴离子聚合,得到了 PA6/PS 合金。由于聚合引发了相反转,在 PS 含量较低的条件(15%(wt))就出现了 PA6 分散相,用四氢呋喃溶剂刻蚀掉

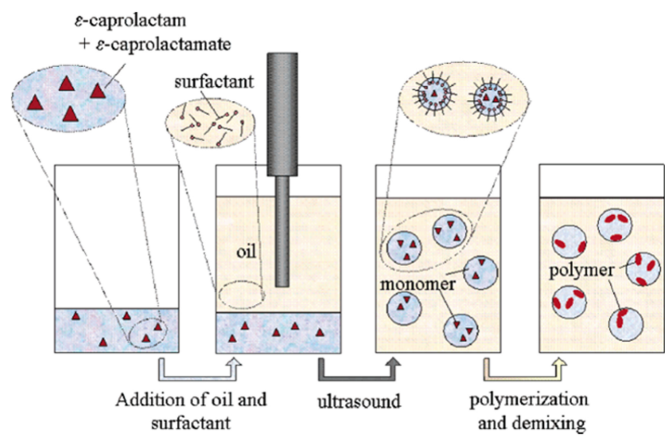


图 7 细乳液法制备 PA6 纳米颗粒的工艺流程图^[27]

Figure 7 Process for the synthesis of PA6 nanoparticles in miniemulsion^[27]

PS 相后,得到尺寸均一的 PA6 微球。通过调整 PS 与 CL 的质量比,可以得到直径 $7\sim 80\mu\text{m}$ 的 PA6 微球(如图 8 所示)。Wu 等^[29]在 Pei^[28]研究的基础上,向 CL/PS 体系中引入十二内酰胺,采用同样的方法合成了微米级的 PA6/12 共聚物微球。此外,对苯乙烯与十二内酰胺体系使用此法,可以制得 PA12 微球^[30]。Liu 等^[31]为进一步拓宽此方法的应用范围,将 Fe_3O_4 纳米粒子加入到 CL/苯乙烯体系中,通过双原位聚合反应制备了粒径分布比较窄、平均粒径为 $7.7\mu\text{m}$ 的 PA6 磁性微球,其在生物分子亲和分离、诊断应用、废水处理等方面具有潜在的应用价值。Kim 等^[32]为了提高磁性颗粒的分散稳定性和力学性能,利用本法在羰基铁粉表面包覆了 PA6 涂层,制成了 PA6/羰基铁粉复合微球。反应诱导相反转法操作简单,实验所用材料可回收利用,工业应用效果好,市场潜力很大。

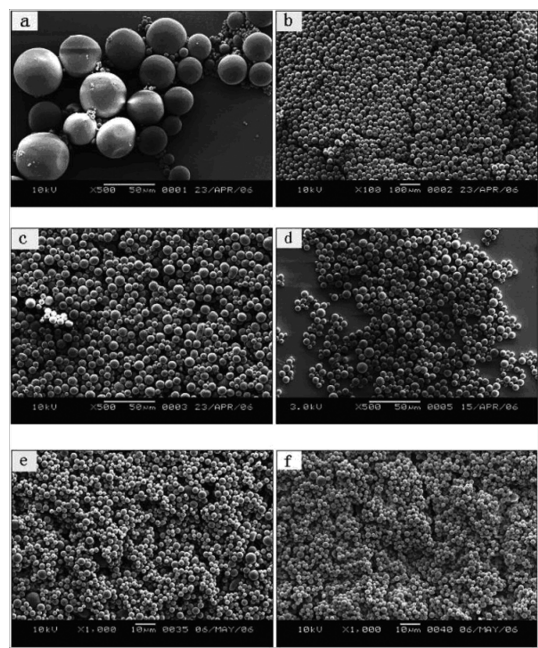


图 8 PA6/PS 体系中刻蚀掉 PS 相制备的 PA6 微球的 SEM 图像^[28]

(a) PS-15%(wt); (b) PS-20%(wt); (c)PS-25%(wt); (d) PS-30%(wt); (e) PS-35%(wt); (f) PS-40%(wt)
Figure 8 SEM images of the PA6 microspheres prepared after the dissolution of the PS phase from the PA6/PS blend^[28]
(a) PS-15%(wt); (b) PS-20%(wt); (c)PS-25%(wt); (d) PS-30%(wt); (e) PS-35%(wt); (f) PS-40%(wt)

上述内酰胺/苯乙烯体系制备聚酰胺微球确实有很多优点,诸如制备的聚酰胺微球球形好、尺寸可调,但是缺点是需要消耗有机溶剂去除连续相 PS。为了解决这一问题,本课题组 Liu 等^[33]开发了聚乙二醇(PEG)/PA6 体系制备了粒径为 200~500nm 的 PA6 微球,通过添加十二烷基磺酸钠,调节微球的粒径大小。该方法以 PEG 作为分散剂和大分子表面活性剂,利用 PA6/PEG 合金在低 PEG 含量(20% (wt))时发生相反转的特性,得到了 PA6 纳米微球。相比于前述本课题组研究,此法很显著的优点是不需要使用有机溶剂,只需用水就可去除连续相,操作简单,比较环保经济。利用相反转和 PEG 诱导自组装原理,Liu 等^[34]合成出了 3D 结构的 PA6 微球多面体,此多面体的自组装示意图如图 9 所示。

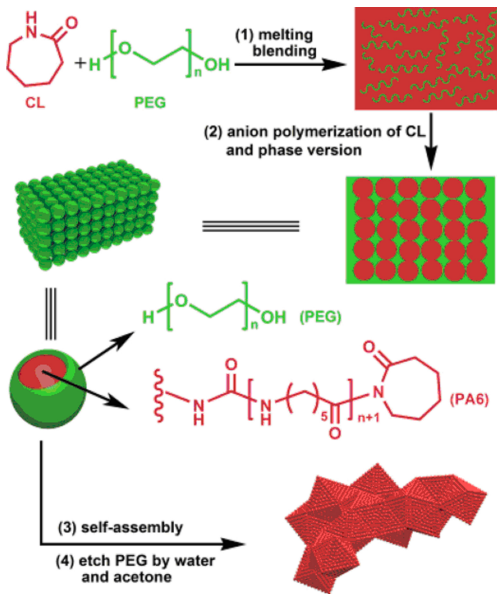


图 9 PA6 微球多面体的合成路线示意图^[34]

Figure 9 Synthetic route for the synthesis of the PA6 microsphere polyhedrons^[34]

当 PA6 含量为 65% (wt) 及以上时,PA6/PEG 体系中的 PA6 相并不是完全分离的,而是相互有粘连,不能完全洗开。为解决这一问题,Zhao 等^[35]利用 PA6/泊洛沙姆(PEG-*b*-PPG-*b*-PEG)共混体系的反应诱导相分离,制备了亚微米级的 PA6 微球,产物具有非常规整的球形形貌,粒径分布在 200nm~2μm 之间,粒径分布比较窄,相比于 PA6/PEG 体系制备的 PA6 微球,更容易完全洗散开。PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 中的 PEG 嵌段可以有效降低 PA6 液滴的表面张力,从而进一步减小 PA6 微球的粒径;PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 中的 PPG 嵌段阻止了 PA6 液滴在生长过程中的凝聚,导致了 PA6 微球的分离。PA6/PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 共混物的相反转发生在极低的 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 含量(10% (wt))时,而 PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 相可很方便地被水去除,不需要使用有机溶剂。整个实验可以在 1h 内完成,非常简便高效。

通过对 PA6/PS、PA6/PEG、PA6/PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 三个体系的对比研究,Zhao 等^[35]做了这三个不同体系的相分离示意图,如图 10 所示。

对各种合成聚酰胺微球的方法进行简要总结如表 1 所示。

2 聚酰胺微球的应用

聚酰胺微球综合性能优异,具有较大的比表面积,分散性好,易于加工成型,在各个领域得到广泛应用,现在应用较多的领域有 SLS、生物医药^[36]、吸附剂、改性填料、化妆品等。

2.1 聚酰胺微球在 SLS 中的应用

聚酰胺具有很好的耐磨性、密度小、耐候性好、无毒等优点,其粉未经激光烧结能制得致密的、高强度的烧结件,聚酰胺微球已被证实是目前应用 SLS 技术直接制备塑料功能件的最好材料。但是,纯聚酰胺

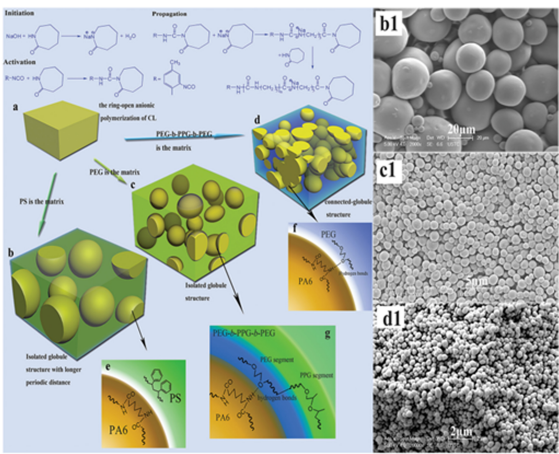


图 10 (b1)PA6/PS、(d1)PA6/PEG、(c1)PA6/PEG-*b*-PPG-*b*-PEG 体系的相分离机理示意图以及三种体系制备的 PA6 微球的 SEM 图像 (PA6 相的含量为 70%(wt))^[35]

Figure 10 Schematic representation of a phase separation mechanism and the SEM images of the PA6 microspheres obtained from the blends; (b1) PA6/PS, (d1)PA6/PEG, and (c1)PA6/PEG-*b*-PPG-*b*-PEG (The content of PA6 is 70%(wt))^[35]

表 1 聚酰胺微球的不同制备方法的优缺点比较

Table 1 The advantages and disadvantages of different methods for polyamide microspheres		
方法	优点	缺点
物理法	机械粉碎法	1.适用范围广 2.工艺简单、产量高、适合工业化生产 1.消耗大量深冷载体,对设备要求高 2.产物形状不规则、比表面积小
	溶剂沉析法	1.生产过程易于控制、工艺简单 2.产物粒径均匀、粒径分布窄 3.溶剂可回收利用 1.合成过程实验条件相对严苛 2.产物需进行提纯后处理
	熔融共混法	1.周期短,可连续化生产 2.工艺简单 1.需要大量消耗有机溶剂去除连续相
	沉淀聚合	1.操作简单 2.产物粒径可控 1.产物形貌不规则 2.需要消耗有机溶剂
化学法	悬浮聚合	1.产物形貌比较规整 2.产率相对高 1.很难找到合适的悬浮介质工 2.工艺要求严格、难以工业化生产
	乳液聚合	1.可制备纳米级聚酰胺微球 2.适用于化妆品行业 1.工艺繁琐,生产成本较悬浮聚合高 2.乳化剂,难以完全除尽 3.难以大规模工业化生产
	反应诱导相反转	1.制备的聚酰胺微球球形度高、粒径均一 2.微球产率高 3.工艺简单、能耗低、高效、适合工业化生产 1.制备的聚酰胺微球种类有限

成型时,常发生翘曲和收缩变形,为了解决这一问题,需对聚酰胺粉末进行改性处理。常用的方法是添加改性剂,如滑石粉、炭黑、玻璃微珠、二氧化钛等。改性后的聚酰胺复合粉未经激光烧结后,产品成型性能优良,成型制品的强度高、韧性好、具有很好的热稳定性和化学稳定性。

杨旭生等^[11]制备了一种球形度高、流动性较好、有着较高的堆积密度的 PA6 微球,并对制得的微球进行各种表征分析和 SLS 成型,对成型件做了性能测试;为了提高用于 SLS 的聚酰胺微球材料的性能,

彭梦飞^[12]和谭支林等^[13]分别利用有机蒙脱土和氧化石墨烯对 PA12 微球进行改性制得了复合微球。实验结果表明,添加了纳米填料的 PA12 复合微球拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量以及热性能均较纯 PA12 有了较大的提高,而且其冲击韧性也有小幅增加,这为 SLS 提供了性能良好的粉末材料。Yan 等^[1,2]制备了包裹金属粒子和钛酸钾晶须的 PA12 复合微球,应用于 SLS 工艺领域。实验表明,复合微球在 SLS 中的烧结特性和力学性能比纯 PA12 微球提高了很多。Wahab 等^[16]利用纳米粒子增强制备了 PA6/纳米粒子复合微球,研究发现其在 SLS 中作为原料能够一定程度上克服现有材料的局限性。Shi 等^[14]报道了一种新型聚酰胺弹性体微球的制备以及对其进行的 SLS 处理。与纯 PA12 相比,聚酰胺弹性体微球在 SLS 工艺中可加工性更好,降低了对 SLS 设备的要求。

2.2 蛋白固定

Cai 等^[37]通过一种反应共混的方法制备了 PA6 复合磁性微球,所得微球粒径均一,粒径分布为 $0.4\sim 1.0\mu\text{m}$,然后利用丙烯酸与 PA6 复合微球共聚在微球表面引入羧基。使用功能化的 PA6 磁性微球对牛血清白蛋白(BSA)进行一系列亲和吸附实验,结果表明,功能化 PA6/ Fe_3O_4 微球可以很好地对 BSA 进行选择固定。此外,对 BSA 的固定量达到 215mg/g 微球,表明 PA6 微球在生物分离和生物医学领域具有广阔的应用前景。

2.3 吸附剂

由于具有较大的比表面积,聚酰胺微球可用于吸附剂,吸附烟草中的尼古丁以及水中的污染物,净化水源;作为有机固相萃取载体,多孔聚酰胺微球可用于制药工业吸附有机物质。Suteu 等^[38]为了找寻具有吸附性能的新材料,测试了 PA4、PA6、PA12 对水溶液中高温染色活性红 HE-3B 的吸附能力,发现吸附能力受染料初始浓度、温度和接触时间的影响。在同一实验条件下,三种型号的聚酰胺粉末吸附能力排序为 $\text{PA6} > \text{PA12} > \text{PA4}$ 。通过表观热力学参数的计算可以得出,反应染料分子是通过熵驱动的吸热过程吸附到聚酰胺粉体上。另外,研究表明,尽管降低染料初始浓度及提高温度可以增加对染料的吸附能力,但聚酰胺粉末对 HE-3B 的吸附能力还是有一定的限制。

2.4 粉末涂料

聚酰胺微球可以涂层的方式用于磨损零件表面维护、增加制品的耐磨性等,常用的有 PA1010、PA11、PA12 等^[39,40]。其中,PA11 因其高的尺寸稳定性及优异的低吸水性成为世界上最广泛用作涂料的聚酰胺。为了提高涂料的流平性,尼龙粉末粒径应控制在 $20\sim 70\mu\text{m}$ 为宜。

2.5 其它应用

Ma 等^[41]以氧化石墨烯(GO)与 PA6 微球为原料,分别以原位热还原和化学还原法对 GO 进行还原,并通过简单的溶液共混-模压的工艺,制备了具有隔离结构的聚酰胺基导电复合材料,得到的 PA6/还原氧化石墨烯复合材料具有良好的导电性和较低的渗流阈值。这是因为,还原之后的 GO 具有较好的导电性,且选择性分布在 PA6 微球的界面处,在材料内部成功构建了隔离型导电网络。此项工作推动了聚酰胺微球的应用研究。

Cheval 等^[42]利用湿化学法在 PA66 微球表面涂覆了金纳米粒子(Au NP),将制得的 PA66/Au NP 复合微球用于亚甲基蓝的还原反应,这种复合微球展现了良好的催化活性。该研究提供了一种扩宽聚酰胺微球应用的思路,即可用其与不同的金属纳米颗粒复合制备具有良好化学应用前景的功能化微球。

3 总结与展望

本文综述了聚酰胺微球的各种制备方法和应用进展,分析了各种制备方法的优缺点。聚酰胺微球的应用在不断扩展,尤其用于 SLS 成型、粉末涂料和日用化妆品中的需求在快速增长,我们有理由相信其发展前景十分广阔,但仍有许多的技术难点和未知机理亟待解决:

(1) 加快新产品开发与应用步伐,深入研究微球的研制工作,合成具有球形度高、功能基的聚酰胺微

球,以满足不同领域的使用要求。在聚酰胺微球功能化方面,向结构多元化、性能多元化的可控合成方向发展成为趋势,也会将微球的应用推向新的高度。另外,随着绿色、环保、安全观念的深入,聚酰胺微球绿色化开发是时代发展的需求;

(2) 发展和完善聚合机理。过往对聚酰胺微球的制备多是停留在通过实验找出制备方法,但对机理的研究不够透彻,因此以后的工作重点之一应是探讨聚合机理;

(3) 如何使用更简单的方法批量生产聚酰胺微球产品,目前很多的制备方法只是停留在实验室阶段,如何扩大到工业生产是需要解决的问题;

(4) 由于聚合物和无机物的相容性一般较差,聚酰胺基复合微球的制备比较困难,将无机纳米颗粒均匀分散在聚酰胺中也是一项很有挑战意义的工作;

(5) 需要加强聚酰胺微球的应用研究,很多的研究只着眼于制备出聚酰胺微球,但是却很少去做应用性考量。制备出了聚酰胺微球,却不知如何去更好地应用是需要解决的问题。

在未来,聚酰胺微球的研究及应用将会不断深入,它的价值将会得到充分的体现。

参考文献:

- [1] Yan C, Shi Y, Yang J, Liu J. *J Mater Process Technol*, 2009, 209(17): 5785~5792.
- [2] Yang J, Shi Y, Yan C. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(4): 2196~2204.
- [3] Kim J, Creasy T S. *Polym Test*, 2004, 23(6): 629~636.
- [4] Linares A, Canalda J C, Cagiao M E, Ezquerro T A. *Compos Sci Technol*, 2011, 71(10): 1348~1352.
- [5] 汤教佳,蕙舒婷,张佩瑶,杨欣爽. *塑料工业*, 2018, 46(7): 26~31.
- [6] Chen Z, Liu C S, Wang Q. *Polym Eng Sci*, 2001, 41(7): 1187~1195.
- [7] Wang G X, Wang P L, Zhen Z C, Zhang W, Ji J H. *Mater Des*, 2015, 87: 656~662
- [8] Wang G X, Liu P, Zhang W, Zhen Z C, Wang X W, Lu B, et al. *Express Polym Lett*, 2018, 12(1): 13~23.
- [9] Hou W H, Lloyd T B. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45(10): 1783~1788.
- [10] Hou W H, Lobuglio T M. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54(9): 1363~1369.
- [11] 杨旭生,汪艳,陈亚武. *塑料工业*, 2018, 46(3): 135~138.
- [12] 彭梦飞,汪艳. *工程塑料应用*, 2017, 45(3): 50~53.
- [13] 谭支林,汪艳. *工程塑料应用*, 2018, 46(5): 93~97.
- [14] Shi Y S, Zhu W, Yan C Z, Yang J S, Xia Z D. *Rapid Prototyping J*, 2018, 24(6):1026~1033.
- [15] Shahzad K, Deckers J, Boury S, Neirinck B, Kruth J P, Vleugels J. *Cera Int*, 2012, 38(2):1241~1247.
- [16] Md S W, Kenny D, Bob C. *J Mech Eng Autom*, 2011, 2(5):100~107.
- [17] Crespy D, Landfester K. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(5):457~466.
- [18] Cai X X, Wu G Z. *Chin J Polym Sci*, 2011, 29(5):580~585.
- [19] Wu G Z, Cai X X, Lin X J, Yui H. *React Funct Polym*, 2010, 70(10):732~737.
- [20] Dan F, Cleopatra V C. *J Appl Polym Sci*, 1996, 13(5):67~89.
- [21] Cleopatra V C, Dan F. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64(13):2575~2583.
- [22] Dan F, Cleopatra V C. *Colloid Polym Sci*, 1998, 276(6):483~495.
- [23] Dan F, Cleopatra V C. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67(2):231~243.
- [24] Ricco L, Monticelli O, Russo S, Paglianti A, Mariani A. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203(10): 1436~1444
- [25] Dencheva N, Denchev Z, Lanceros-Mendez S, Ezquerro S T. *Macromol Mater Eng*, 2016, 301(2):119~124.
- [26] Oliveira F, Dencheva N, Martins P, Lanceros-Mendez S, Denchev Z. *Express Polym Lett*, 2016, 10(2):160~175.
- [27] Landfester D C. *Macromolecules*, 2005, 38(16):6882~6887.
- [28] Pei A H, Liu A D, Xie T X, Yang G S. *Macromolecules*, 2006, 12(5):7801~7804.
- [29] Wu B Z, Xie T X, Yang G S. *Mater Lett*, 2011, 65(14):2174~2177.
- [30] Wu B Z, Xie T X, Yang G S. *Polym Eng Sci*, 2012, 52(9):1831~1838.
- [31] Liu Y, Xie T X, Yang G S. *J Mater Sci*, 2011, 46(15):5050~5055.
- [32] Kim I G, Kim J E, Liu Y D, Choi H J. *IEEE Trans Magn*, 2012, 48(11): 3446~3449.
- [33] Liu Y, Duan J P, Fu X B, Yang G S. *Mater Lett*, 2018, 21(4):34~37.

[34] Liu Y, Duan J P, Xia H S, Xu J, Yang G S. *Macromol Mater Eng*, 2018, 303(5):78~83.

[35] Zhao X K, Xia H S, Fu X B, Duan J P, Yang G S. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36(22):1994~1999.

[36] Richardson N E, Meakin B J. *J Pharm Pharmacol*, 2011, 26(3): 166~174.

[37] Cai X X, Zhang Y L, Wu G Z. *J Appl Polym Sci*, 2011, 122(4):2271~2277.

[38] Suteu D, Bilba D, Dan F. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(4):1833~1843.

[39] 危伟. 尼龙 11 和尼龙 1010 粉末涂料的制备和工艺研究, 武汉: 湖北大学, 2007.

[40] 黄山贝诺科技有限公司. 中国, CN201611077708.2, 2017.

[41] Ma M, Zhu Z D, Wu B Z, Chen S, Shi Y Q, Wang X. *Mater Lett*, 2017, 190: 71~74.

[42] Cheval N. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7(1): 182.

Research Progress of Polyamide Microspheres

ZHANG Na¹, ZHAO Da-jiang¹, YANG Gui-sheng^{1,2*}

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*;
2. *Shanghai Genius Advanced Material Co., Ltd, Shanghai 201109, China*)

Abstract: In this review, different kinds of methods for preparation of polyamide microspheres have been summarized, and their advantages and disadvantages are evaluated. The recent progress in the preparation of polyamide microspheres by reaction-induced phase reversion, especially in our research group, has been highlighted. Furthermore, we sum up the advancement on the application of the microspheres in Selective-Laser-Sintering (SLS), adsorption and other fields. The existing problems and future development of polyamide microspheres are also analyzed.

Key words: Polyamide microspheres; Phase separation; Reaction induced phase reversion; Polyamide nanocomposite microspheres