

基于聚合物的轻质微球的制备和应用

韦雄雄¹, 蔡杰慧², 王 晨³, 郝 红^{3*}

(1. 西安航天动力试验技术研究所, 西安 710100; 2. 广西民族师范学院, 崇左 532200;
3. 西北大学化工学院, 西安 710069)

摘要:具有密度低、比表面积高、稳定性好、表面渗透能力强和负载能力高等特点的轻质微球得到了国内外研究者的关注。本文综述了基于聚合物轻质微球的最新研究进展, 详细介绍了中空微球和多孔微球的制备方法, 主要包括种子溶胀法、模板法、悬浮聚合法、层层自组合法、表面分子印迹法和液-液相分离法, 阐述了轻质微球在生化医学、涂料、废水处理、生物传感器及电子信息领域等方面的应用进展, 指出了有效控制中空微球内腔结构, 调控多孔微球的孔结构是未来的研究方向。

关键词: 轻质微球; 中空微球; 多孔微球; 模板法; 层层自组合法

具有特殊结构和形貌的微球材料成为近年来的研究热点。轻质微球具有密度低、质量轻、比表面积大、比力学性能高、比刚度高、弹性和韧性高、耐高压, 以及减震、隔热、吸声、电绝缘、耐火、负载力高、电磁屏蔽等特殊性质, 广泛应用于医学、环保、石油化工、电化学、航空航天及建筑涂料等行业^[1~4]。轻质微球主要分为中空微球和多孔微球。本文重点阐述聚合物轻质微球的研究进展及在相关领域的应用。

1 基于聚合物轻质微球的制备

1.1 中空微球制备

中空微球因其内部的空腔结构而具有独特的物理化学性质。目前, 聚合物中空微球制备方法主要有溶胀法、层层自组合法、模板法、乳液法、自组装气溶胶辅助的喷雾干燥法和表面分子印迹法。

1.1.1 溶胀法 溶胀法是利用渗透溶胀机理制备中空微球的常见方法, 其中最具代表性的是 Kowalski 等^[5]开发的碱溶胀法, 过程分为 3 步: (1) 合成含羧基的聚合物核乳液; (2) 将疏水性聚合物壳层包裹在亲水核上; (3) 在接近或大于壳层聚合物玻璃转化温度条件下使含羧基的核离子化。阚成友等^[6,7]详细研究碱溶胀法制备中空型微球机理, 通过连续法无皂种子乳液聚合合成了一系列不同丙烯酸 AA 或甲基丙烯酸 MAA 含量的苯乙烯 St、基丙烯酸甲酯 MMA 三元共聚乳液。将所得复合胶乳进行碱/酸分步处理, 得到具有多孔结构的乳胶粒, 最后加碱处理乳胶粒乳液, 核中羧基生成的羧酸根离子, 其亲水性要远大于羧酸的亲水性, 富含羧基的链段就会拉着整个分子链段向微球表面迁移, 而壳层聚合物由于疏水性将向内部移动, 在内核不断往外迁移与外壳不断往内迁移的挤压下, 致使壳层密度增大, 微球的孔径也不断增大。在 Kowalski 开发的碱溶胀法的基础上, Okubo 等^[8~10]提出阶梯式碱/酸处理法、阶梯式酸/碱处理法来制备空心微球, 并系统了研究各因素如玻璃化温度、pH 值等对聚合物中空微球形貌的影响。为了简化阶梯式碱/酸处理法过程, Kang 等^[11]采用无皂乳液聚合技术制备出聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸(P(MMA-EA-MAA)))三元共聚物胶乳, 再采用阶梯式碱/酸处理法对三元聚合物胶乳进行后处理, 得到内部含空腔的乳胶粒子, 系统考察碱后处理条件如处理时间、初始 pH 值、溶胀剂量对最终乳胶粒子形貌的影响。在初始 pH 值 11.0, 2-丁酮体积 6.0mL, 温度 80℃的条件下, 处理时间 90min, 获得内腔最大和体积膨胀较大的球形乳胶粒子。近几年, 学者 Deng 等^[12,13]采用顺序无皂/有皂乳液聚合技

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.09.004
收稿: 2017-12-09; 修回: 2018-07-10;
基金项目: 陕西省工业攻关项目(2014K10-03);
* 通讯联系人: 郝红, 教授, 博导, 研究方向为功能高分子材料。E-mail: haohong@nwu.edu.cn.

术与阶梯式碱/酸处理技术相结合的方法制备了聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))和 P(BA-MMA-MAA-EGDMA)/PSt 聚合物中空乳胶粒,系统研究了制备聚合物中空乳胶粒各因素如乳化剂、不饱和酸单体量、玻璃转化温度、处理时间和初始 pH 值等对微球形貌的影响。

1.1.2 层层自组装法(LBL) 层层自组装多用于制备有多层聚电解质壳层的空心微球。其中静电吸引驱动自组装是以高分子乳胶粒子或无机金属氧化物为模板,利用静电吸引作用把电荷相反的各聚电解质进行层层交替包覆于模板表面,形成包裹层,最后去除模板得到空心微球。Luo 等^[14]以 CaCO_3 微粒为模板,利用静电吸引 LBL 法在 CaCO_3 微粒表明逐层包裹聚阴离子聚苯乙烯磺酸钠(PSS)和聚阳离子聚烯丙基氢酸盐(PAH)。 CaCO_3 可以溶解、易从微粒中去除,对微胶囊渗透性影响较小。具体为将 FITC-葡聚糖通过共结晶法预组装到 CaCO_3 微粒模板,再与聚苯乙烯磺酸钠 PSS 溶液中的 Fe_3O_4 结合,所得 CaCO_3 核首先吸附 PSS 作为第一层聚电解质,PAH 为第二吸附层,得到聚电解质壳(PSS/PAH)_n(最后的层数为 2n)。达到所需要层数后,将晶体置于 HCl 溶液中去除 CaCO_3 核,得到单分散空心胶囊。但是,用 HCl 去核时,会对聚电解质层有一定溶解,导致孔径变大,进而使药物出现突释效应。

1.1.3 模板法 模板法是制备空心微球的常见方法之一,按照模板类型的不同可以分为硬模板法、软模板法和无模板法。

1.1.3.1 硬模板法 硬模板法制备空心微球,首先制备以聚合物、无机物 C、金属氧化物以及金属为核的模板,对模板的外表面修饰,如涂布一层聚电解质,从而改变其外表面的电荷,然后通过层层自组装、溶胶-凝胶包覆、原位沉积等方法将聚电解质包覆到模板上,形成核壳结构,最后煅烧,酸解等去除模板,得到空心微球。其中以 C 微球作为模板在中空微球的制备中尤为广泛,它不仅带有大量的功能基团,可以吸附纳米晶,而且其内部的孔道对金属离子有强烈的吸附作用。在煅烧去除模板后,易获得金属氧化物的空心微球。Zhang 等^[15]以 C 微球为模板制备多层壳中空 CoFe_2O_4 微球,首先将 C 微球悬浮在四水醋酸钴与六水氯化铁的混合液中,180℃ 反应生成 C- CoFe_2O_4 微球,然后 500℃ 去除 C 模板,研究发现,加热至 200℃ 时第一层壳生成,300℃ 时第二层壳生成,最后至 500℃ 制得多层壳中空 CoFe_2O_4 微球。Lin^[16]发现以葡萄糖和金属盐为原料的同时在水溶液中加热,可以得到含有金属氢氧化物或氧化物的 C 微球,在煅烧去除模板后,极易得到多壳层中空氧化物微球。中空结构壳层厚度可通过改变金属盐溶液的浓度来调整。此外,Son^[17]还直接以葡萄糖为模板,通过一步喷雾热解形成含有铁离子和葡萄糖晶体的颗粒,再将铁离子转化为氧化物,而葡萄糖经过反复煅烧后去除而成具有核壳结构的中空 Fe_2O_3 微球。

1.1.3.2 软模板法 软模板法通常以胶束、液滴、离子液体、气泡等为模板,一步得到空心壳层。此法的优势就是胶束、液滴、离子液体和气泡不需要进行化学处理,通过简单的洗涤、挥发、干燥等就可以制备完整的空心壳层。Zhao 等^[18]以 NH_4HCO_3 与 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 反应生成 CO_2 为软模板,前体 ZnCO_3 通过自组装与 CO_2 形成核壳结构,通过挥发或干燥使 CO_2 脱离体系,高温煅烧以形成多孔中空 ZnO 微球,研究表明 ZnO 微球具有良好的阻抗匹配、电介质吸收及多次微波反射特性,使其成为良好的微波材料。

1.1.3.3 无模板法 无模板法是在制备空心微球过程中不需要引入模板的操作方法。最常见的方法是利用 Ostwald 熟化效应和 Kirkendall 效应。Ostwald 熟化效应是指在乳胶粒子生长过程中,由于大颗粒的溶解性小于小颗粒的溶解性,以牺牲小颗粒为代价来促使大颗粒进一步长大的现象。初始阶段,溶液体系中存在大量热力学和动力学不平衡、大小不一的颗粒,在 Ostwald 熟化的驱动力下聚集成亚稳态的实心微球。最后,自球心至外壳的晶粒由于聚合度、粒径等差异,导致它们的溶解度也不一样,处于球心处的晶粒溶解度大而处于球表面的晶粒溶解度小,从而使内核小尺寸晶粒不断溶解并扩散,球心处的溶液过饱和度不断增大,此时球外壳晶粒不断生长。经过一段时间,内核晶粒不断溶解形成空心内核,而球表面的晶粒不断生长,壳厚不断增加,从而形成空心微球结构。Wang 等^[19]通过 Ostwald 熟化效应成功制备出介孔中空 ZnO/TiO_2 微球,随时间的延长,Ostwald 熟化所导致的空化效应越发明显,并最终形成中空微球。

不同之处在于 Ostwald 熟化效应发生于液相体系中,而 Kirkendall 效应则发生于固相体系。

Kirkendall 效应是指在两相界面上,核物质的扩散速率大于壳物质的扩散速率,进而形成空心微球。Thomas 等^[20]通过加热蒸发、浸渍法和简单的固相反应分别制备固相 Pd/GeO₂、Pd/SnO₂ 和 Pd/Ga₂O₃。核 Pd 的扩散速率大于壳 GeO₂、SnO₂、Ga₂O₃ 的扩散速率,随着时间的延长,进而形成中空 Pd/GeO₂、Pd/SnO₂、Pd/Ga₂O₃ 微球。

1.1.4 乳液法 Cho 等^[21]利用 W/O 型乳液法制备 SiO₂/PS 中空聚合物和 TiO₂/脬 PS 中空聚合物。制备 SiO₂/脬 PS 中空聚合物与制备 SiO₂ 二元团簇方法相同,在 100℃干燥 1h,由于正负电荷相吸,带负电荷的 SiO₂ 颗粒被带正电荷的脬 PS 粒子吸引到表面上,使脬 PS 粒子表面覆有 SiO₂ 纳米粒子,在 500℃反应 3h,去除脬 PS 粒子,最后制备得中空 SiO₂ 聚合物。相似的方法制备 TiO₂/脬 PS 中空聚合物,研究发现,SiO₂ 中空聚合物和 TiO₂ 中空聚合物最终结构相似,但是 TiO₂ 边缘出现凹陷,主要原因是 TiO₂ 与脬 PS 结合作用与 SiO₂ 结合作用相似,故聚合物最终结构相似。高温去除 PS 时,TiO₂ 的机械强度低于 SiO₂,所以在其边缘出现凹陷,且此法制备的中空聚合体内腔形状不可控。

为了克服中空微球内腔形态难以控制的难题,Wan 等^[22]利用分散聚合或乳液聚合在 PS 微球表面接上—COOH 或—NH₂,使 PS 微球带正电荷(CS),或带负电荷(HSs),将 HSs 悬浮在带负电荷的 CS 微球的乙醇溶液中,HSs 微球被 CS 吸引到表面上形成以 CS 为核和 HSs 为模板的胶粒簇。将胶粒簇超声 30min 后,转移到有水、氨水和正硅酸乙酯的聚四氟乙烯器中,恒温 80℃下反应 3h,用乙醇离心并洗涤 3 次,纯化胶粒簇,CS 可以选择性吸附 SiO₂;最后将胶粒簇放入到 500℃炉的高温区反应 1h,去除 PS 微球,最终制备得中空多孔 SiO₂ 聚合物。可通过调控 HSs 和核 CS 的比例来调控壳壁上孔的大小和数量,调控核 CS 的大小来控制内腔的大小。

1.1.5 自组装气溶胶辅助的喷雾干燥法 Lee 和他的团队^[23]利用自组装气溶胶辅助的喷雾干燥法制备对称中空结构的聚合物,首先用超纯水稀释粒径 5nm 均匀球形、带负电荷的 SiO₂ 胶体和直径为 200nm、带正电荷的 PS 胶体粒子制备前体,胶体前体在超声雾化器产生液滴,在流量为 0.75L/min 氮气流下液滴进入到 120℃的电管状炉中蒸发除水,此时,由于正负电荷相吸,带负电荷 SiO₂ 颗粒被带正电荷的 PS 粒子吸引到表面上,使 PS 粒子表面覆有 SiO₂ 纳米粒子,复合粒子进入到 600℃高温炉,PS 粒子经去除,最后制备得中空聚合物,SiO₂ 和 PS 粒子初始浓度、粒径和表面电荷对聚合物中空结构有影响。

多数研究中的液滴均为电中性,而 Suhendi 等^[24]则利用内部带电液滴的自组装喷雾干燥法制备中空结构聚合物,在无表面活性剂下,APS 或 2,2-偶氮双(异丁脬)二盐酸盐作为苯乙烯聚合的引发剂来制备具有负电荷或正电荷的 PS 微球,在浓度为 0.15%的乙醇溶液中将其与 SiO₂ 纳米颗粒悬浮液混合制得前体。利用电喷雾辅助自组装喷雾干燥法完成内部带电液滴粒子的自组装,最后利用超声辅助的自组装喷雾干燥法进行不带电粒子的自组装。考察胶体粒子大小、表面电荷和组成、液滴带电类型、液滴直径对聚合物最终结构的影响,结果表明,聚合物外部颗粒形状与液滴和纳米粒子的电荷类型有关;聚合物直径与液滴的直径有线性关系,表明聚合体的直径可调;中空聚合物内部空腔的数量与内部结构、PS、液滴电荷类型有关;聚合物外壳厚度与 SiO₂/PS 质量比成正比,可制备出外部形貌,内部腔数量,壳厚度以及内部结构可控的中空纳米聚合物。气溶胶辅助自组装喷雾干燥法的优势:(1)制备胶簇适用于任何溶剂包括水;(2)不需要表面活性剂,自组装过程不需要通过化学反应;(3)气溶胶液滴封装的纳米微球和微米微球在气溶胶液滴内自组装非常快。

1.1.6 表面分子印迹法 表面分子印迹技术是在硅基、金属氧化物基、聚合物基等载体表面进行分子印迹聚合,然后除去内核得到中空微球的方法。中空结构相对核-壳结构或其它块体材料的优越性在于大量的结合位点存在于中空材料内表面附近,模板分子容易完全洗脱下来,有利于靶分子分散到中空微球的内部位点。Shi 等^[25,26]分别以咖啡酸和肉桂酸为模板分子,以 MCM-48 分子筛为核,4-乙烯基吡啶为功能单体,进行自由基聚合,再用 HF 和醇将模板分子和内核除去,形成聚 4-乙烯基吡啶中空微球。这种微球能够快速、高效萃取水果中的咖啡酸和肉桂酸。

1.2 多孔微球制备

多孔微球因具有密度低、比表面积大、稳定性好和表面渗透能力强等特点,引起研究人员的广泛关注。目前多孔微球的制备方法主要有悬浮聚合、种子溶胀法、自组装喷雾干燥法和液-液相转化法。

1.2.1 悬浮聚合 在悬浮聚合中加入致孔剂可制备多孔微球,致孔剂可分为小分子惰性溶剂致孔剂、线性聚合物致孔剂、超临界 CO_2 致孔剂及乳液致孔剂。超临界 CO_2 致孔剂是一种环保的制备多孔微球的方法。

Kamrup^[27]在悬浮聚合中以超临界 CO_2 为致孔剂,合成了单分散球形多孔 PS 微球,通过调控压力来精确控制孔隙大小、孔径分布、表面积及多孔颗粒的平均直径。多孔颗粒的几何粒径、表面积随着压力的升高而增大,分别约为 $8\sim 22\mu\text{m}$ 、 $4\sim 280\text{m}^2/\text{g}$,而孔径随压力的增大呈现出先增大后减小的趋势,在压力为 20MPa 时,孔径为最大值 209nm 。

1.2.2 种子溶胀法 种子溶胀法利用分散聚合、无皂乳液聚合及 Pickering 乳液聚合等方法制备单分散种子微球,将单体和经溶胀剂溶胀的种子微球混合,使单体进入到种子微球,使其均匀增大,溶胀平衡后再次引发聚合,最后除去种子微球表面的致孔剂从而制得多孔结构微球。按溶胀机理不同可以分为一步溶胀、两步溶胀,多步溶胀及动态溶胀。

Weng 等^[28]利用分散聚合制备出平均直径为 $2.4\mu\text{m}$ 的单分散种子聚磺化苯乙烯 (SPS),在水/乙醇/庚烷三元混合溶剂中一步溶胀,使平均粒径达到 $3.6\mu\text{m}$,随着 SPS 溶胀度增加,渗透压逐渐增大,在高渗透压下,混合溶剂中的水和乙醇蒸发,形成笼状多孔性 SPS。此外,以笼状多孔性 SPS 为支架,通过 γ 射线照射将 CdS 在其表面原位生长,研究发现笼状多孔 CdS/SPS 复合微球表现出良好的荧光性能。

Zhao 等^[29]报道了运用 ATRP 表面引发合成大孔核壳型表面印迹微球,用于选择性识别 2,4-二氯苯氧基乙酸 (2,4-D)。首先经一步溶胀聚合得到孔径为 $680\sim 776\text{nm}$ 的大孔聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯),以此为载体,2,4-D 为模板分子制备出表面印迹微球。对 2,4-D 有良好的吸附性能。

1.2.3 自组装喷雾干燥法 自组装喷雾干燥法不需要致孔剂,主要通过高温去除壳表面上聚合物。Nandiyanto 等^[30]利用自组装喷雾干燥法制备多孔结构的聚合物,系统研究了 SiO_2 和 PS 粒子的初始浓度、粒径比率和表面电荷对孔结构的影响。当 SiO_2 不添加 PS 时,形成的聚合物结构是无孔的;当 PS 表面电荷为负电荷且值较大时,聚合物最终的结构是多孔的,但具有很多相嵌和相切的孔;而 PS 表面电荷为负电荷且值较小时,聚合物最终结构是完整的多孔,几乎没有相嵌和相切的孔;当 PS 表面电荷为正电荷时,形成聚合物最终结构是中空的,而不是多孔的;当 SiO_2 /PS 尺寸比率较大时,形成多孔但不完整的硅骨架,当 SiO_2 /PS 尺寸比率较小时,可以形成有序多孔结构。喷雾干燥法不使用有机表面活性剂和稳定剂,自组装过程不需要通过化学反应参与,但是存在无法控制壳壁孔的大小、数量、壳厚度及形状等缺点。

1.2.4 液-液相转化法 液-液相分离方法是直接将高分子溶液注入到非溶剂水中,发生迅速的液-液相分离,形成一致密层,之后不断发生溶剂和非溶剂的交换,直到形成多孔微球。例如,Zhao^[31,32]采用液-液相分离的方法制备了包埋活性炭的聚砜微球,表面为致密层,内部为多孔结构。另外,可以与模板印迹法结合制备模板印迹微球。将模板分子、聚合物配制成溶液,当溶液注入到非溶剂中时,由于发生相分离,而固化成球。选择的聚合物与模板分子具有一定的相互作用,如氢键、电子转移作用等。这样当模板分子去除后,留下的作用位点,可以作为进行识别的位点。

2 轻质微球的应用

轻质微球由于具有密度低、质量轻、比表面积大、比力学性能高、比刚度高、弹性高、韧性高、耐高压等优良机械性能,以及减震、隔热、吸声、电绝缘、耐火、承载力高、电磁屏蔽等特殊性质,在生物医学、化工、废水处理、生物传感器和电子信息领域中表现出广阔的应用前景。

2.1 在生物医学领域中应用

中空微球作为药物载体,可以提高药物的生物利用度,赋予药物靶向性等。Li 等^[33]利用层层自组装技术制备了具有良好生物相容性、pH 刺激响应性、超顺磁性及控释性能的(CS-g-PEG/Fe₃O₄-CA)₄/CS-g-PEG 中空微球,以其为载体负载阿霉素(DOX),发现在癌细胞偏酸性环境下可削弱混合壳 CS-PEG 与 Fe₃O₄-CA 间的离子作用力,降低交联度,使渗透性增大,水溶性 DOX 通过混合壳层迅速释放到癌变部位。中空微球还用作酶、DNA、蛋白质、抗原和抗体等生物活性物质的载体,保护生物活性物质在体内不丧失活性。Xiao 等^[34]用生物降解的中空 HA 微球作为骨形成蛋白-2(BMP2)的控释载体,研究发现,在注射含 BMP2 中空微球和不含 BMP2 中空微球 3 周后,新骨生长数量分别为 40%和 13%,表明中空 HA 微球可控制释放 BMP2 促进新骨再生。

多孔微球因具有较大的孔体积能加载更高量的药物,故可作为良好的药物载体。Nan 等^[34]利用水包油包固体(S/O/W)方法制备(聚丙交酯-乙交酯)-多孔二氧化硅-柔红霉素(PLGA-pSiO₂-DNR)微球,研究发现在体外持续有效释放时间长达 74 天。此外,多孔微球还可以用于细菌的固定化及细胞培养。Zhang 等^[36]利用 O/W 型乳液制备多孔 PLGA 微球,对表面氨基化,再将胶原蛋白涂布到多孔 PLGA 微球表面,将复合多孔胶原蛋白-PLGA 微球作为人类卵巢癌细胞株 HO8910 培养微载体,研究发现分子量为 20kDa 的多孔 PLGA 微球比 50kDa 的多孔 PLGA 微球具有高的孔密度和大的孔隙直径,更容易粘附 HO8910,使其增殖更快,是一种三维培养 HO8910 细胞良好的载体,为进行病理研究和高通量药物筛选提供依据。

2.2 在涂料领域中应用

中空微球具有良好的光散射、密度低且熔融温度高、耐压性优良、隔热、吸热等性能,故应用于水性建筑涂料、纸张表面涂料及抗阻尼涂料中。例如,作为纸张表面加工的颜料,可以提高纸张的白色度、不透明度、印刷质量和光泽。

邱德梅等^[37]利用乳液聚合法制备甲基苯丙烯酸/苯乙烯或甲基苯丙烯酸甲酯/苯乙烯中空微球作为造纸遮盖性涂料,发现中空微球的玻璃转化温度为 75℃时,其遮盖性能最好。此外,利用中空微球隔热和吸热性能,可作为隔热涂料。Shinkareva^[38]在中空玻璃珠镀上一层金属镍后作为隔热涂料填充料,发现具有良好的隔热性能和较低的电阻率,使涂层达到良好的隔热效果。

2.3 在废水处理中应用

中空微球因有一个或多个空腔可以容纳其它客体,可吸附水中的重金属离子或有机农药等污染物。Liu^[39]利用大豆蛋白在水热条件下变性,制备出直径 4~45μm 范围的大豆蛋白空心微球,用其作为生物吸附剂吸附重金属离子 Cr³⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺及 Zn²⁺,在等电点时最大吸附容量分别为 52.94、115.01、120.83、177.11、235.56 和 254.95mg/g,大豆蛋白空心微球易于从水溶液中分离,有望应用于污水重金属离子的去除。

2.4 在传感器领域中应用

Dong 等^[40]利用氧化石墨烯(GO)与 TiO₂ 纳米粒子混合制备多孔 TiO₂ 封装石墨烯(GR)颗粒,探究了不同 GO 与 TiO₂ 重量比对葡萄糖生物传感器性能影响,发现多孔 TiO-GR 微球的葡萄糖生物传感器具有响应电流大和灵敏度高的优点,与 TiO₂ 和 GR 的葡萄糖生物传感器相比,有优越的电流流动和氧化还原催化性能,能快速检测血糖,提高传感器的灵敏性。此外,Khan 等^[41]探究了葡萄糖氧化酶固定的多孔二氧化硅微球对改善葡萄糖生物传感器性能的影响。因其易分离、良好的稳定性和可重复操作等优点,可作为提高葡萄糖生物传感器性能的良好材料。

2.5 在电子信息领域中应用

相比常规材料,使用中空微球作为锂离子电池时,体现出优异的循环性能和较高的容量,原因薄的中空壳层缩短了锂离子的扩散路径,且中空壳层还能极大的缓冲脱锂嵌锂过程中材料的体积膨胀效应。Niu 等^[42]利用可控离子调节的方法制备 VO₂ 中空微球,在 2A/g 的高电流密度下,VO₂ 中空微球的容量

是纳米线的 3 倍以上,在 80% 的原始容量时仍能循环 1000 次。由于其表面积大,在嵌锂/脱锂过程中能高效缓冲自我膨胀和自我收缩,容量大和循环性能好等优势,具有制备出高倍率长寿命锂电池的潜力。

多孔微球因具有大比表面积和高孔密度,允许离子从连续的孔中高效迁移,故在锂离子电池方面有良好应用,可以作为电池阴极和电池阳极。Zhu 等^[43]应用两步法合成两种不同孔径 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 微球,首先利用溶剂热法制备镍锰碳酸盐 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{CO}_3$ 微球,再将其加入到两种不同锂盐 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 中,煅烧干燥得到孔分布致密的小孔分的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 微球、孔分布稀疏的大孔分布的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 微球,研究这两种不同孔径 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 微球的极化、循环性能和电化学阻抗等,表明孔分布稀疏的大孔分布的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 微球呈现更优异的电化学性能,因为大孔受 SEI 层的沉积影响较小且具有较小的比表面积。与传统分散高效率的钴酸锂和磷酸铁锂相比,能量密度分别高出 20% 和 30%,是良好的阴极材料。此外,Li 等^[44]利用碳酸氢氨辅助溶剂热法和 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{CO}_3$ 前体高温裂解制备出多孔 NiCo_2O_4 微球,作为锂电池阳极材料,可以加快 Li^+ 的传输速率,缓冲充放电过程中的体积变化。这种单分散多孔 NiCo_2O_4 微球具有较高的放电容量、优异的倍率性能和良好的循环稳定性能。

3 结束语

轻质微球因具有良好的机械性能和减震、隔热、吸声、电绝缘、耐火、负载力高、电磁屏蔽等特殊性质,在催化、传感器、生物医药、环境能源、电子信息等领域具有广泛的应用前景。国内外已成功合成了一系列中空微球和多孔微球,并对其特性进行了较为深入的研究。目前,如何有效控制中空微球内腔结构和数量,调控多孔微球的孔径、孔道结构及孔分布率成为主要的研究方向。随着对不同结构微球的深入研究,在材料、生物医药、环境能源等领域中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Cai W Q, Yu J G, Cheng B, Mietek J. J Phys Chem C, 2009, 113(33): 14739~14746.
- [2] McDonald C J, Devon M Adv. Colloid Interface Sci, 2002, 99: 181.
- [3] Fei J B, Cui Y, Yan X H, Qi W, Yang Y, Wang K W, He Q, Li J B. Adv Mater, 2008, 20: 452.
- [4] Li S, Nguyen L, Xiong H R, Wang M, Hu T C, She J X, Serkiz S M, Wicks G G, Dynan W S. Nanomedicine, 2009, 6(1):127~136.
- [5] Kowalski A, Vogel M, Blankenship R M. US, 4427836. 1984-01-24.
- [6] 阚成友,李惠慧,孙瑾,袁青,孔祥正. 高分子学报,1999,1(2):199~204.
- [7] 阚成友,袁青,刘青,孔祥正. 高分子材料科学与工程,1997,13(1):117~119.
- [8] Okubo M, Ichikawa K, Fujimura M. Colloid Polym Sci, 1991,269:1257~1262.
- [9] Okubo M, Mori H. Colloid Polym Sci, 1997,275:634~639.
- [10] Okubo M, Mori H, Ito A. Colloid Polym Sci, 1999,277:589~594.
- [11] Kang K, Kan C Y, Du Y, Liu D S. J Colloid Interface Sci, 2006,297:505~512.
- [12] Deng W, Li R L, Zhang M J, Gong L X, Kan C Y. J Colloid Interface Sci, 2010,349:122~126.
- [13] Deng W, Wang M Y, Chen G, Kan C Y. Eur Polym J, 2010,46:1210~1215.
- [14] Luo R C, Subbu. S, Venkatraman, Björn N. Biomacromolecules, 2013, 14: 2262~2271.
- [15] Zhang L X, Sun Y X, Jia W B, Ma S S, Song B, Li Y, Jiu H F, Liu J W. Ceram Int, 2014,40,8997~9002.
- [16] Lin Y S, Duh J G, Hung M H. J Phys Chem C, 2010, 114, 13136~13141.
- [17] Son M Y, Hong Y J, Lee J K, Kang Y C. Nanoscale, 2013, 5, 11592~11597.
- [18] Zhao B, Shao G, Fan B B, Xie Y J, Sun B, Zhang R. Adv Powder Technol, 2014,25(6), 1761~1766.
- [19] Wang Y Z, Zhu S P, Chen X R, Tang Y G, Jiang Y F, Peng Z G, Wang H Y. Appl Sur Sci, 2014,307, 263~271.
- [20] Thomas G, Michael S P, Ramona T, Simon P. J Phys Chem C, 2014, 118, 17810~17818.
- [21] Cho Y S, Yi G R, Lim J M, Kim S H, Manoharan V N, David J P, Yang S M. J Am Chem Soc, 2005,127(45):15969~15975.
- [22] Wan H R, Long Y, Xu H, Song K, Yang G Q, Tung C H. Langmuir, 2014,30:683~686.
- [23] Lee S Y, Gradon L, Janeczko S I, Iskandar F, Okuyama K. ACS Nano, 2010,4(8):4717~4724.

- [24] Suhendi A, Nandiyanto A B D, Munir M M, Ogi T, Gradon L, Okuyama K. *Langmuir*, 2013, 29: 13152~13161.
- [25] Fan D, Jia L, Xiang H Peng M, Li H, Shi S. *Food Chem*, 2017, 224: 32~36.
- [26] Xiang H, Fan D, Li H, Shi S. *J Chrom B*, 2017, 1049~1050: 1~7.
- [27] Kamrupi I R, Pokhrel B, Kalita A, Boruah M, Dolui S K. *Adv Polym Tech*, 2012, 31(2): 154~162.
- [28] Weng H Q, Huang X F, Wang M Z, Ji X, Ge X W. *Langmuir*, 2013, 29: 15367~15374.
- [29] Liu Y, He Y, Jin Y, Huang Y, Liu G, Zhao R. *J Chrom A*, 2014, 1323: 11~17.
- [30] Nandiyanto A B D, Suhendi A, Arutanti O, Ogi T, Okuyama K. *langmuir*, 2013, 29: 6262~6270.
- [31] Sun S D, Hunag J Y, Zhao C S. *Sep Puri Rev*, 2011 40: 312-337.
- [32] Zhao C S, Liu Z B, Yang K G, Zhang X H, Chang J. *Polym Bull*, 2006, 4: 65~69.
- [33] Li X R, Du P C, Liu P. *Colloids Surf B: Bio*, 2014, 122: 99~106.
- [34] Wei X, Fu H L, Mohamed N R, Liu Y X, Bal B S. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9: 8374~8383.
- [35] Nan K H, Ma F Y, Hou H Y, Freeman W R, Sailor M J, Cheng L Y. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10: 3505~3512.
- [36] Zhang T Z, Zhang Q Y, Chen J S, Fang K, Dou J, Gu N. *Colloids Sur A: Phys Eng Aspects*, 2014, 452: 115~124.
- [37] 邱德梅, 季永新, 刘玉鹏. *化工时刊*, 2005, 19(1): 7~10.
- [38] Shinkareva E V, Safonova A M. *Glass Cer*, 2006, 63: 1~2.
- [39] Liu D G, Li Z H, Zhong Z R, Xu J Q, Ren J J, Ma Z S. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 11036~11044.
- [40] Jang H D, Kim S K, Chang H K, Roh K M, Choi J W, Huang J X. *Bio Bioelect*, 2012, 38: 184~188.
- [41] Khan A Y, Noronha S B, Bandyopadhyaya R. *Bio Eng J*, 2014, 91: 78~85.
- [42] Niu C J, Meng J S, Han C H, Zhao K N, Yan M Y, Mai L Q. *Nano Lett*, 2014, 14: 2873~2878.
- [43] Zhu X B, Li X N, Zhu Y C, Jin S S, Wang Y, Qian Y T. *J Pow Sour*, 2014, 261: 93~100.
- [44] Li J F, Xiong S L, Liu Y R, Ju Z C, Qian Y T. *Acs Appl Mater Inter*, 2013, 5: 981~988.

Synthesis and Application of Polymer Light Microspheres

WEI Xiong-xiong¹, CAI Jie-hui², WANG Chen³, HAO Hong^{3*}

(1. *Xi'an Aerospace Propulsion Testing Technology Research Institute, Xi'an 710100, China;*

2. *College of Chemistry and Engineering, Guangxi Normal University for Nationalities, Chong Zuo 532200, China;*

3. *College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)*

Abstract: Light microspheres have attracted lots of attention of researchers recently, because of high specific surface areas, high loads, excellent stability, high surface permeability and low density. This review focuses on the recent progress of light microspheres including hollow microspheres, and porous microspheres, introduces several new synthesis methods, such as seed swelling polymerization, suspension polymerization, template method, LBL assembly, surface-molecular imprinting method and liquid-liquid phase separation technique, summarizes the applications, including biomedical, wastewater treatment, coating, biosensor and electronic information fields, and give an outlook of some future research directions, including control of inner cavity structures of hollow microspheres, modulation of particular pore structure of porous microspheres and so on.

Key words: Light microspheres; Hollow microspheres; Porous microspheres; Template method; LBL assembly