

单分散大粒径聚合物微球的合成及应用

曹同玉 戴兵 戴俊燕

(天津大学应用化学系, 天津, 300072)

提要 单分散、大粒径聚合物微球是近 20 年来开发的一类球形高分子粒子, 在标准计量、情报信息、化学化工、医学免疫及生物化学等许多领域里有着广阔的应用前景, 其合成和应用在分子科学领域里已成为人们致力于研究和开发的热门课题。本文对国内外单分散、大粒径聚合物微球的合成、应用及理论研究的发展水平进行了评述, 重点介绍了分散聚合和种子溶胀制备这种微球的两行之有效的方法, 并介绍了目前具有不同结构形态和表面特征的单分散、大粒径聚合物微球在各个领域里的应用状况。

关键词 聚合物微球, 单分散, 大粒径, 分散聚合, 溶胀

1 前言

1955 年美国里海大学乳液聚合物研究所 Vanderhoff 和 Brodford 教授^[1]发表了关于成功地合成单分散聚合物微球的论文, 为高分子科学开辟了一个新的研究领域。目前多功能、高性能聚合物微球的合成及应用已成为国内外学者们致力于研究的一个热点, 并获得了引人注目的发展。单分散、大粒径(即微米级)、具有不同聚合物分子量、不同颗粒形态和表面特征的聚合物微球已经应用到许多科学技术领域, 尤其是已经伸入到某些高新技术领域中, 成为不可缺少的材料和工作物质。

粒径和粒度分布是聚合物微球的两个关键技术指标。粒径可用电子显微镜或光学显微镜来观察和测定; 粒度分布则可用微球粒径的标准偏差 δ 和分散系数 ϵ 来衡量, 可利用下列公式进行计算:

$$\delta = \left[\sum_{i=1}^n (d_i - \sum_{i=1}^n d_i/n)^2 / (n-1) \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\epsilon = \delta / \sum_{i=1}^n d_i/n \quad (2)$$

式中 d_i ——单个微球直径(μm);

n ——样本容量。

目前人们可以制得粒径达到 $100\mu\text{m}$ 、接近单分散(分散系数小于 2%)的聚合物微球。

合成既具有大的颗粒直径又具有单分散性的聚合物微球难度很大, 其反应条件非常苛刻, 制备工艺复杂、繁琐, 反应控制要求异常严格。Vanderhoff 等人^[2,3]曾在宇宙飞船上失重条件下用种子乳液聚合法制成了粒径为 $2\sim 30\mu\text{m}$ 的单分散聚苯乙烯微球, 其中 $10\sim 30\mu\text{m}$ 的样品已被美国国家标准局收藏, 但毕竟其成本太高, 接近 1 亿美元/kg, 比黄金还要贵 5000 倍, 而且这样的条件在地面上不易获得, 故该项技术难以普及推广。如何在地球表面的通常条件下制备出大粒径、单分散聚合物微球是为研究者提出的重要课题。

制备聚合物微球的传统方法是乳液聚合法和悬浮聚合法。前者只能制备小于 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒, 而用后者制成的聚合物微球粒径则落在 $100\sim 1000\mu\text{m}$ 之间, 且是多分散性的。后来人



曹同玉 1964 年毕业于天津大学。现为天津大学应化系高分子化工教研室教授。于 1979~1981 年作为访问学者赴英国伯明翰阿斯顿大学进修, 获 M. Phil 学位。主要从事乳液聚合理论研究和产品开发工作, 多次承担国家自然科学基金和重点科技攻关项目, “乳液聚合研究”获国家教委科学技术进步 3 等奖, 在国内外刊物上发表 30 余篇学术论文, 并主编了高分子化学丛书《乳液聚合》。

多次承担国家自然科学基金和重点科技攻关项目, “乳液聚合研究”获国家教委科学技术进步 3 等奖, 在国内外刊物上发表 30 余篇学术论文, 并主编了高分子化学丛书《乳液聚合》。

们采用无皂或低皂(<临界胶束浓度 CMC)乳液聚合法制成了粒径接近 $1\mu\text{m}$ 、单分散聚合物微球^[4~11],但对许多应用来说,粒径仍然太小。70 年代以来,国外学者开发出多种行之有效的合成聚合物微球的新技术^[12~17],其中最重要的

是分散聚合法^[18~41]和溶胀法^[42~57],用这些方法根据需要可以制成不同粒径级别($1\sim 100\mu\text{m}$)且具有单分散性的聚合物微球。现将各种制备聚合物微球方法的比较列入表 1 中。

表 1 制备聚合物微球方法的比较

比较项目	乳液聚合	无皂乳液聚合	悬浮聚合	分散聚合	无重力种子聚合	溶胀法
单体存在场所	单体珠滴,乳 胶粒,胶束,介 质(少量)	单体珠滴,乳 胶粒,水相 (少量)	颗粒,介质 (少量)	介质,颗粒	单体珠滴,颗 粒,介质(少量)	颗粒,介质 (少量)
引发剂存在场所	介质	介质	颗粒	介质,颗粒	颗粒	颗粒
稳定剂	不需要	不需要	需要	需要	不需要	需要
乳化剂	需要	不需要	不需要	不需要	需要	需要
聚合反应前状态	多相	多相	二相	均相	多相	二相
粒径范围, μm	0.00~0.50	0.5~1.0	100~1000	1~20	2~30	1~100
粒径分散性	分布较窄	分布窄	分布宽	单分散	单分散	单分散

分散聚合法和溶胀法是合成单分散、大粒径聚合物微球最有效的方法,研究最多,应用最广,本文将对该两种方法进行重点介绍。

2 分散聚合

分散聚合是一种新的聚合方法,于 70 年代初由英国 ICI 公司的研究者们最先提出^[29,30]。严格来讲分散聚合是一种特殊类型的沉淀聚合,单体、稳定剂和引发剂都溶解在介质中,反应开始前为均相体系,所生成的聚合物不溶解在介质中,聚合物链达到临界链长后,从介质中沉析出来。和一般沉淀聚合的区别是沉析出来的聚合物不是形成粉末状或块状的聚合物,而是聚结成小颗粒,它们借助于分散剂稳定地悬浮在介质中,形成类似于聚合物乳液的稳定分散体系。和其他聚合物微球的制备方法相比,分散聚合法生产工艺简单,可适用于各种单体,且能制备出各种粒径级别单分散性聚合物微球,因此这种方法近来已引起人们的极大重视,现在将国内外对分散聚合的研究状况综述如下。

2.1 单体

原则上讲,不管是油溶性还是水溶性单体都可以用分散聚合法进行聚合,但为制备聚合物微球研究最多的是苯乙烯(St)^[18~27]和甲基丙烯酸甲酯(MMA)^[23,28]的分散聚合,在某些工作中也研究了以上两种单体和二乙烯基苯(DVB)、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺及丙烯酸羟丙酯等共聚单体的分散聚合^[22,23]。有人研究了单体浓度的影响,发现在一定单体浓度范围内聚合物颗粒可以保持其单分散性^[23,28]。

2.2 分散介质

分散聚合要求所用的分散介质能溶解稳定剂、引发剂及单体,而不溶解聚合物。体系中介质的粘度应小于 $2\sim 3\text{Pa}\cdot\text{s}$,以利反应期间物质的扩散^[29]。亲水性液体和疏水性液体均可用作分散介质,早期人们研究分散聚合都在疏水介质(如脂肪烃)中进行^[30],但仅能制备出粒径为 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 的单分散颗粒。近来人们更多地研究了在极性介质中进行的分散聚合,制得了粒径为 $15\sim 20\mu\text{m}$ 的单分散大粒子^[19],应用最多的介质为乙醇^[19,23,24,26]、甲醇^[24,28]和乙醇/水介质体系^[25,39],也有采用其他醇类^[24,27]、乙

醇/乙氧基乙醇和乙醇/二甲氧基乙醇^[21]等体系的。人们发现,介质与聚合物溶解度参数之差越小时,所得颗粒直径越大。对醇/水体系来说,介质的溶解度参数在 11.5~11.9 之间时,可以制得单分散性的颗粒^[19,29],醇-水比越大,粒径越大,但粒度分布越宽^[25]。

2.3 稳定剂与助稳定剂

分散聚合体系中,常用的稳定剂有聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)^[19,23,26~28]、羟丙基纤维素(HPC)^[22,24]、聚丙烯酸(PAA)^[20]、聚乙二醇^[25]及糊精^[32]等。由于这类稳定剂有很大的位阻效应,故能起到稳定作用。有人认为^[24],因这些稳定剂分子接枝在聚合物链上,并定位于颗粒表面,故它们有着很好的稳定效果。预先制成的嵌段和接枝共聚物是极有效的位阻型稳定剂^[29],嵌段共聚物稳定剂的分子结构有 AB 型和 ABA 型两种^[33,34],接枝共聚物分子可能是树枝状的,也可能是梳状的^[30],这种稳定剂分子的一部分是亲聚合物的,而另一部分是亲介质的,若这两部分之比值(ASB 值)落在 0.33~18 之间,可有效地用来制备单分散、大粒径聚合物微球;若 ASB 值大于 20,将得到形状很不规则的颗粒^[33]。有人认为^[29],凡是在分子链上具有活泼氢的均聚物在适当的体系中都可以作分散聚合稳定剂,例如聚甲基丙烯酸-2-乙基己酯在三甲基戊烷和 HPC 存在下,在水基混合介质中是一种很有效的位阻型稳定剂^[19,35]。有人发现,在聚合物链上引入带有庞大亲介质基团的大分子量单体(如丙烯酸聚乙二醇酯等),可以在不加入其他稳定剂的情况下进行分散聚合,有很好的稳定效果^[36]。有人在进行分散聚合时除了加入稳定剂外,还加入助稳定剂。实验表明,助稳定剂对粒径、粒度分布及聚合物分子量均有影响,但近期有人发现,在稳定剂浓度较大时,加入助稳定剂对分散聚合无明显的作用^[28]。

2.4 引发剂

在分散聚合体系中,大多采用油溶性引发剂。人们发现,采用油溶性引发剂要比水溶性引

发剂所得聚合物微球粒径大,分布窄^[25]。应用最多的引发剂是过氧化苯甲酰(BPO)^[18,20,21,24,25]和偶氮二异丁腈^[14,26~28],也有采用其他偶氮类引发剂的^[23,28]。引发剂浓度 $[I]$ 最佳范围是 0.1%~0.4%^[28],在该范围内可得到窄分布粒子。 $[I]$ 会明显影响聚合反应速率 r_p 和聚合物分子量 $\overline{M}_n$, $[I]$ 越大, r_p 越大;而 $\overline{M}_n$ 则降低^[24],其关系为 $\overline{M}_n \propto [I]^{-0.5}$ 。

2.5 关于分散聚合的理论研究

目前关于分散聚合的理论研究尚处于刚刚起步阶段,在这个领域里的工作者从不同角度提出了某些简单的机理和模型,且见到了一定成效,但其理论尚未成熟,有待于进一步发展和完善。Tseng 和 Lu 等人^[26]研究了分散聚合动力学,Prochazka 等人^[37]及 Lu 等人^[26]提出了分散聚合的热力学模型,研究了分散聚合体系中聚合物颗粒内的溶胀现象及单体、引发剂和溶剂在颗粒内外的分布,得到了可以接受的预计结果。Paine^[38]研究了分散聚合体系稳定机理、溶剂的作用及聚合反应场所,提出了一个简单的分散聚合机理模型,根据这个模型可以较成功地预计聚合物颗粒直径。

目前对分散聚合颗粒生成和增长机理的研究尚不充分,有人提出了一些构思且得到了一定的实验证明,但是还不能定论。人们主要倾向于两种机理,一是齐聚物沉淀机理^[23],二是接枝共聚物聚结机理^[19]。图 1 为齐聚物沉淀机理示意图。图 1(a)说明在反应开始前,单体、稳定剂、助稳定剂和引发剂溶解在介质中,形成均相体系;(b)上升到反应温度后引发剂分解成自由基,并引发聚合,生成溶于介质中的齐聚物;(c)当达到临界聚合度时,齐聚物从介质中沉析出来,并吸附稳定剂和助稳定剂到其表面上,形成稳定的核;(d)所生成的核从连续相中吸收单体和自由基,形成被单体溶胀的颗粒,并在其中进行聚合反应,直到单体耗尽。图 2 为接枝共聚物聚结成核机理示意图。由图可以看出,反应开始前为均相体系,升温至反应温度后,产生自由基,并在稳定剂分子链活泼氢位置上进

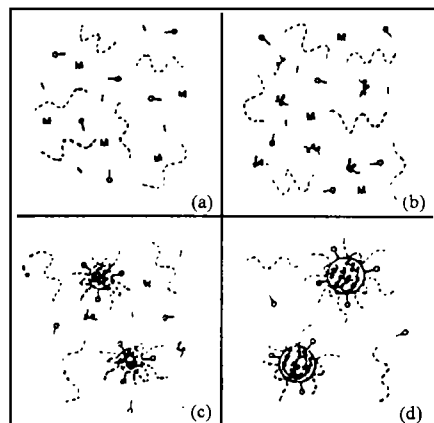


图1 齐聚物沉淀成核机理

—稳定剂; ·—共稳定剂; ·—齐聚物或聚合物链;
·—引发剂; ■—单体

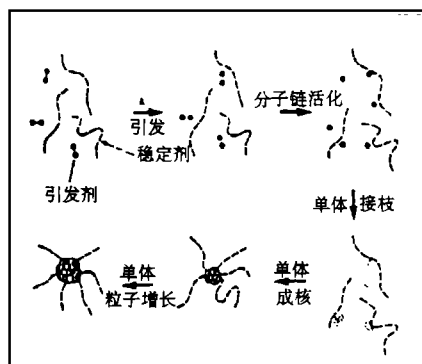


图2 接枝共聚物聚结成核机理

行接枝反应,形成接枝共聚物,这些接枝共聚物中的聚合物链聚结到一起形成核,而稳定剂链则伸向介质,其位阻效应使颗粒稳定地悬浮在介质中,颗粒不断从介质中吸收单体并进行聚合反应,使颗粒不断长大,直到反应结束。

3 种子溶胀法

所谓种子溶胀法就是先用无皂乳液聚合、分散聚合或雾化法等方法制成小粒径单分散聚合物颗粒,然后以此为种子用单体进行溶胀,使颗粒长大,再引发聚合,这样就可以制得单分散、大粒径聚合物微球。根据合成工艺又可将种子溶胀法分成常规溶胀法、逐步溶胀法、二步溶

胀法及动力学溶胀法4种。

3.1 常规溶胀法

Okubo 等人^[42,43]用常规种子溶胀法制成了大粒径单分散聚合物微球。他们首先通过分散聚合制成直径约为 $2\mu\text{m}$ 的单分散聚苯乙烯颗粒,然后在 0°C 下用 St-氯甲基苯乙烯或 St-DVB 单体混合物溶胀 24h,最后进行聚合反应,制成了粒径约 $3\mu\text{m}$ 的单分散微球。

3.2 逐步溶胀法^[44~48]

逐步溶胀法是指把种子颗粒进行多次溶胀,多次聚合最终制得聚合物微球的方法。根据 Morton 分散颗粒热力学方程^[49]可以计算出种子颗粒被单体溶胀后体积将增大 2 倍,粒径将增大 1.4 倍。反复溶胀、反复聚合即可得到大粒子。从理论上讲,小粒子增长速率大于大粒子,经过一连串溶胀聚合步骤以后,粒度分布应当趋于变窄,但若控制不好,每一步都有可能产生新的小颗粒,故逐步溶胀法很难得到单分散的微球。另外,这种方法需要很长时间,这样会造成颗粒间相互碰撞而导致聚结,使体系稳定性变差,且粒度分布变宽^[50]。

3.3 二步溶胀法

在 70 年代末,Ugelstad 等人^[50~54]发明了一种制备大粒径、单分散聚合物微球行之有效的新方法——二步溶胀法。用这种方法可以制得粒径为 $1\sim 100\mu\text{m}$,分散系数 $< 2\%$ 的聚合物微球。

这种方法第一步是向种子分散体中引入一种齐聚物 O 或一种低分子化合物 Y(如硬脂酸辛酯),这样可使颗粒溶胀度提高 1000 倍。所选用的 O 及 Y 在水中的溶解度必须比单体还要低,被聚合物颗粒吸收后不能再向介质中扩散。为了加速 Y 向颗粒中扩散,可先向介质中加入水溶性溶剂,待 Y 扩散进入颗粒中以后,设法把溶剂除去以防止 Y 由颗粒内部向介质中扩散。为了向颗粒中引入齐聚物 O 可先用单体、分子量调节剂和引发剂对种子颗粒进行溶胀,然后再进行聚合。

第二步把经第一步溶胀的种子分散体系用

单体和油溶性引发剂进行溶胀,待达到溶胀平衡后,升温进行聚合反应,即可得到大粒径单分散聚合物微球。若第二步用单体和交联剂的混合物进行溶胀,将生成核壳型聚合物颗粒,外层为高度交联的壳。

3.4 动力学溶胀法

动力学溶胀法是近几年来由日本神户大学 Okubo 教授提出的一种制备大粒径单分散聚合物微球的新方法^[55~57]。这种方法不需要加入溶胀剂,而是直接用单体和引发剂对种子一步溶胀即可完成,可显著提高效率。

用动力学溶胀法制备大粒径、单分散微球是这样进行的:先用分散聚合合法制备粒径约 $1.8\mu\text{m}$ 的单分散种子分散体系,再向该分散体系中加入单体、引发剂、稳定剂及某种溶剂,然后慢慢加入水,使单体在介质中的溶解度降低,以改变单体在颗粒和介质间的分配系数,使更多的单体进入聚合物颗粒,溶胀成约 $8\mu\text{m}$ 的单分散颗粒。最后升温进行聚合反应,即可制得直径约为 $6\mu\text{m}$ 的单分散微球。

动力学溶胀法适用于各种疏水性单体的聚合,可用甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇及丙二醇等水溶性溶剂作介质,可采用 PVA、甲基纤维素、PAA、PAM 及聚乙二醇等作稳定剂,可采用 BPO 及 AIBN 等油溶性引发剂。

在动力学溶胀法中加水的目的是为了降低单体在介质中的溶解度,其技术关键是如何使水缓慢而均匀地进入体系,而不致于出现水的局部过浓。为达此目的,可以采用半透膜加水;或把水结合在某种物质如交联聚合物或微胶囊中,让水在溶胀过程中逐渐释放出来;或采用水蒸气加水等方式。要降低单体在介质中的溶解度,还可以采取降低温度、蒸发溶剂或用某种物质来吸收溶剂等方法。

4 大粒径单分散聚合物微球的应用

单分散、大粒径、具有不同聚合物分子量、不同结构形态与表面特征以及在表面上引入不

同功能基团的聚合物微球具有比表面大、吸附性强、凝集作用大及表面反应能力强等特异性,在许多领域里有着广阔的应用前景^[50,58~65],目前在美国、英国、日本、瑞典等许多国家已有多种牌号的聚合物微球商品生产。

(1) 单分散、大粒径聚合物微球可用作标准计量的基准物,可用作电镜、光学显微镜及 Coulter 粒径测定仪等仪器的标准粒子,可用于胶体体系和聚合物乳液的研究以及半透膜孔径的测定,还可在电子工业检测仪器中作标准物质。

(2) 聚合物微球在医学和生物化学领域中应用日益广泛^[50,65],它可用于临床检验、药物释放、癌症和肝炎的诊断、细胞的标记、识别、分离和培养、放射免疫固相载体及免疫吸收等方面。若在聚合物微球内引入染料、荧光物质或放射性标记物质,可使微球易于用光学显微镜进行观察及便于放射自显影检测。若在合成聚合物微球时在反应体系中有磁流体存在,则可以制成磁响应性聚合物微球,这样可使被标记的细胞很方便地在磁场中进行分离。若在微球表面上接枝上丙烯醛,再和抗原或抗体形成共价键,就大大提高了抗原及抗体的附着力,这样可以显著提高免疫效果。

(3) 在分析化学中可以作高效液相色谱填料,适当粒径的单分散微球可大大提高分离效果及检测精确度,并可改善流动性。新近开发的新型快速蛋白液相色谱以多孔型单分散聚合物微球为填料,可实现蛋白质、肽及核苷酸的快速而精密的分离。

(4) 在化学工业中大粒径、单分散并具有多孔结构的聚合物微球可用作催化剂载体,其催化活性高,副反应少,反复利用率和选择性高,并且催化剂易于回收。这种聚合物微球还可用作高效离子交换树脂。

(5) 可作液晶片之间的间隙保持剂,将其施加在晶片之间,可准确控制和保持间距,这样就大大提高了液晶显示的清晰度。

(6) 单分散、大粒径聚合物微球还可用作

高档涂料和油墨添加剂,能显著提高其遮盖力;可用作干洗剂;可用作化妆品的润滑材料,能改善其附着性和吸汗性;也可用于电子印刷的照相材料及作光电摄影调色剂等等。

5 结束语

单分散、大粒径、具有不同分子量、颗粒形态及表面特征的聚合物微球在标准计量、情报信息、分析化学、医学免疫及生物化学等许多科学领域中,尤其是在某些高新技术领域中有广阔的应用前景。目前对其合成及应用的进一步开发已成为高分子科学领域里的一个研究热点,对其理论研究也在逐步深化,预计近期还会有更大的发展和创新。

6 参考文献

- Vanderhoff J W, Bradford E B. Polymer Colloid I (Fitch R M Ed). New York: Plenum Press, 1971
- Vanderhoff J W, El - Aasser M S. J Dispersion Sci Technol, 1984, 5: 231
- Vanderhoff J W. Mater Rer Sym Proc, 1987, 87: 213
- Ottewill R H, Shaw J N. Polymer, 1967, 215: 161
- Goodwin J W, Hearn J, Ho C C, Ottewill R H. Colloid Polym Sci, 1974, 252: 464
- Hansen F K, Ugelstad J. J Polym Sci, Poly Chem Ed, 1979, 17: 3033
- Chen S A, Chang H S. J Polym Sci, Poly Chem Ed, 1985, 23: 2615
- Goodwin J W, Hearn J, Ho C C, Ottewill R H. Brit Polym J, 1973, 5: 347
- Chiu W Y, Shih C C. J Appl Polym Sci, 1986, 31: 2117
- 李雄伟, 严昌虹, 周成德, 孙宗华. 功能高分子学报, 1989, 4(2): 267
- 许涌深, 曹同玉, 龙复, 刘沅水. 合成橡胶工业, 1992, 15(2): 98
- Lok K P, Ober C K. US 4, 524, 199, 1985
- Ugelstad J. US 4, 459, 378, 1984
- Ernst B, Wolfgang R. EP 0, 289, 029, 1988
- Kunihide T, Shinichi K. EP 0, 292, 261, 1988
- 田中逸雄. J P 平-1 304, 130, 1989
- 服部雅幸, 竹内博美, 笠井澄, 楼井信夫. JP61 215, 602, 1986
- Rembaum A. US 4, 267, 234, 1981
- Lok K P, Ober C K. Can J Chem, 1985, 63: 209
- Tseng C M, Lu Y Y, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Part - A, Polym Chem Ed, 1990, 28: 2569
- Ober C K, Lok K P. Macromolecules, 1987, 20: 268
- Ober C K, Hair M L. J Polym Sci, Part - A, Polym Chem Ed, 1987, 25: 1395
- Tseng C M, Lu Y Y, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Part - A, Polym Chem Ed, 1986, 24: 2995
- Chen Y, Yang H W. J Polym Sci, Part - A, Polym Chem Ed, 1992, 30: 2765
- 史俊杰, 孙宗华. 功能高分子学报, 1990, 3(2): 105
- Lu Y Y, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Part - B, Polym Phys, 1988, 26: 1187
- Paine A J, Luymes W, Mc Nulty J. Macromolecules, 1990, 23: 3104
- Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. J Polym Sci, Part-A, Polym Chem Ed, 1993, 31: 1393
- Croucher M D, Winnik M A. NATO ASI Ser, SerE (Future Dir Polym Colloid), 1987, 138: 209
- Barrett K E J (Ed), Dispersion Polymerization in Organic Media, New York, Interscience, 1975
- Almog Y, Reich S, Levy M. Brit Polym J, 1982, 14: 131
- Douglas S J, Illum T, Davis S S. J Colloid Interface Sci, 1985, 103: 154
- Dawkins J W, Taylor. Polymer, 1979, 20: 599
- Everett D H, Stageman J F. Colloid Polym Sci, 1977, 255: 293
- Egan L S, Winnik M A, Croucher M D. J Polym Sci, 1986, 24: 1895
- Bromley C W A. Colloids and Surfaces, 1986, 17: 1
- Prochazka O, Stejskal J. Polymer, 1992, 33(17): 3658
- Paine A J. Macromolecules, 1990, 23: 3109
- 严昌虹, 方新元, 李雄伟. 高分子材料科学与工程, 1991, 4: 25
- Corner T. Colloids and Surfaces, 1981, 3: 119
- Paine A J. J Colloids Interf Sci, 1990, 138(1): 157
- Okubo M, Ikegami K, Yamamoto Y. Colloid Polym Sci, 1989, 267: 193
- Okubo M, Katayama Y, Yamamoto Y. Colloid Polym Sci, 1991, 269: 217
- 马尔瓦尼 J E. 高分子合成(第六卷), 北京: 科学出版社, 1983
- 本阿辉武. 日本コム协会志, 1986, 59: 142
- Ali S A, Sengupta M. J Polym Mater, 1991, 8: 243
- Vanderhoff J W, Bradford E B, Tarkouski H L, Wilkinson H L. J Polym Sci, 1961, 50: 265

- 48 Chungli Y, Goodwin J W, Ottewill R H. Prog Colloid Polym Sci, 1976, 60: 163
- 49 Morton M, Kaizerman S, Altier M W. J Polym Sci, 1954, 9: 300
- 50 Ugelstad J. J Polym Sci, Polym Symp, 1985, 72: 225
- 51 Ugelstad J, Mork P C, Berge A, Khan A A. Emulsion Polymerization (Piirma I Ed), New York: Academic Press, 1982
- 52 Ugelstad J, Kaggerud K L, Fitch R M. Polymer Colloid I (Fitch R M Ed), New York: Linum Press, 1978
- 53 Ugelstad J, Kaggerud K L, Hansen F K, Berge A. Macromol Chem, 1979, 180: 737
- 54 Ugelstad J, Mork P C, Kaggerud K H, Ellingsen T, Berge A. Adv Colloid Interface Sci, 1980, 13: 101
- 55 Okubo M, Nakagawa T. Colloid Polym Sci, 1991, 269: 222
- 56 Okubo M, Nakagawa T. Colloid Polym Sci, 1992, 270: 853
- 57 Ocubo M. EP 0, 326, 383, 1989
- 58 日方轩雄. ISR Technical Review, 1992: 99
- 59 吴祉龙. 合成橡胶工业, 1993, 16(2): 71
- 60 邱广明, 孙宗华. 功能高分子学报, 1993, 6(2): 123
- 61 Nustad K, Johansen L, Schmid R, Ugestad J, Ellingsen T, Berge A. Agent Action Supl, 1982, 9: 207
- 62 鹤田明治. JP62 244, 438, 1987
- 63 Tricot M, Daniel J C. US 4, 339, 337, 1982
- 64 Дукиню в, Вгоров В В, 3у60в ВП. SU 1, 249, 023, 1987
- 65 马立人, 刘耀清. 上海免疫学杂志, 1982, 2(1): 59

Syntheses and Applications of Monodisperse Polymer Microspheres with Large Size

Cao Tongyu, Dai Bing, Dai Junyan

(Applied Chemistry Department, Tianjin University, Tianjin 300072)

Summary The monodisperse polymer microspheres with large size are a kind of macro-molecular particles which have been developed in recent 20 years. They are of wide prospects for using in many fields such as standard measurement, information, medicine, immunity, biochemistry etc. The syntheses and applications have become an active topic in polymer science. In the present paper, the situations of syntheses, applications and theoretical study both in home and in abroad for monodisperse polymer microspheres with large size are reviewed. It focuses on two kinds of efficient techniques, i. e., dispersion polymerization and seed swollen, for preparing polymer microspheres. Besides, the applications of monodisperse polymer microspheres with different particle morphologies and surface characteristics in various fields are introduced.

Key words Polymer microsphere, Large size, Monodispersion, Swell, Dispersion polymerization

《不饱和聚酯树脂及其应用》定价: 15.20 元/册

《标准日本语能力测试问题集》定价: 16.00 元/册

《高分子科学的今天与明天》定价: 18.00 元/册

《酚醛树脂及其应用》定价: 8.90 元/册

《非银盐感光材料——在印刷、照相、医疗中的应用》定价: 5.80 元/册

《化工建设工程预算》定价: 78.00 元/册

《成本会计学》定价: 10.00 元/册

欲购者请将书款及邮寄包装费(书款的 15%)直接邮汇至化工出版社期刊编辑部。