

中空结构聚合物微粒的制备方法

梁志武, 郝广杰, 申小义, 郭天瑛, 宋谋道, 张邦华^{*}

(南开大学高分子化学研究所, 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室, 天津 300071)

摘要:对国内外有关中空结构聚合物微粒(包括微球和乳液粒子)的制备方法进行了综述, 包括自组装法, 模板法以及乳液法等。参考了国内外最新的 40 余篇论文和专利文献。

关键词:中空结构; 中空微粒; 微球; 聚合物乳液

中空结构聚合物微粒是一类具有独特形态的材料, 其内部可以是气体, 也可以封装小分子物质如水、烃类等易挥发溶剂或其它具有特种功能的化合物。由于聚合物与空气之间具有较高的折光指数差, 中空结构聚合物微粒对光线有很强的遮挡作用, 而且由于其特有的结构, 还具有很好的可形变性。所以, 中空结构聚合物微粒可以用作油漆和水性涂料的白色塑料颜料、抗紫外线添加剂和手感改性剂等, 广泛地应用于涂料、油漆、造纸、皮革、化妆品等行业^[1]。专家认为, 中空微球聚合物的开发成功是近 40 年来改变涂料工业的三大成就之一^[2]。中空结构聚合物微粒的另一个重要用途是作为微胶囊, 在其空心封装功能化合物, 制成具有缓释功能的高分子材料^[3]。近 20 年来, 中空结构聚合物微粒的研究逐渐引起人们的重视, 各种制备方法也被相继报道。

1 自组装法

嵌段聚合物链段由于具有双亲性, 在选择性溶剂中可以自组装形成各种形状的胶束, 包括球形、棒状、囊泡状等。自组装法则利用囊泡状或球状胶束, 通过壳交联反应并除去核部分制得稳定的中空结构微粒。目前一般采用光引发聚合和外加交联剂的方法交联外壳, 通过臭氧氧化或光降解的方法除去核。

Liu 等人率先通过嵌段共聚物自组装法制备了中空结构聚合物纳米微球^[4]。聚异戊二烯-聚(甲基丙烯酸-2-肉桂酸乙基酯)两嵌段共聚物(PI-*b*-PCEMA)在选择性溶剂中自组装成直径约为 38nm 的泡囊状胶束。他们采用紫外引发 PCEMA 壳交联, 再用臭氧氧化降解 PI 链段, 最后得到稳定的、亲水的、交联的中空纳米微球。同样的方法研究三嵌段共聚物 PI-*b*-PCEMA-*b*-PtBA (PtBA: 聚丙烯酸叔丁酯)的自组装行为, 也得到中空纳米微球^[5]。他们还就 Rhodamine B (一种荧光染料)在中空纳米微球中的渗透和释放行为进行了研究^[4,5]。研究发现渗透到中空 PCEMA 纳米微球空心的染料可以在水和乙醇混合溶剂中定量释放, 而且调节乙醇和水的比例可以控制释放速率。这表明这种体系具有潜在的应用前途。

Nardin 等^[6]采用了类似的方法研究了聚(2-甲基唑啉)-聚(二甲基硅烷)-聚(2-甲基唑啉)三嵌段共聚物(PMOXA-*b*-PDMS-*b*-PMOXA)在水中的自组装行为, 同样得到 50 至 500nm 范围的囊泡结构胶束。在三嵌段共聚物分子引入功能基团, 并不改变其在水中的组装行为, 并且可以通过 UV 引发这些功能基化的大分子在囊泡中发生自由基聚合。聚合以后, 囊泡的尺寸大小及分布, 甚至重量都没

作者简介:梁志武(1977—), 男, 南开大学高分子化学研究所硕士研究生, 研究方向为多相态结构高分子材料;

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

有变化。

另外, Wooley 研究组^[7]和 Sakurai 等^[8]采用了含聚丙烯酸链段的嵌段共聚物。与前面提到的方法不同的是, 他们通过外加交联剂实现壳交联。在 Wooley 的研究中, 聚戊二烯-聚丙烯酸(PI-*b*-PAA)在水中组装成以 PI 为核、PAA 为壳的胶束, 用胺封端的聚乙二醇交联壳后通过臭氧氧化降解 PI 核。中空聚丙烯酰胺粒子的粒径不但依赖于两嵌段的聚合度, 还和交联剂有关。Sakurai 等研究了聚(1, 1-二甲基-2, 2-二己基二硅烷)-聚甲基丙烯酸(PMHS-*b*-PMAA)在水中的自组装。如图 1 所示, 硬棒状的聚硅烷链段有序堆积形成胶束的核, 将外壳的聚甲基丙烯酸交联后, 聚硅烷核被 UV ($\geq 280\text{nm}$) 光降解后得到纳米尺寸的中空微粒。

江明等^[9, 10]报道了基于大分子间氢键相互作用, 促使多组分大分子在选择性溶剂中自组装形成胶束状结构的研究。其选用的体系为聚 4-乙烯基吡啶(P4VP)和含羟基的聚苯乙烯[PS(OH)]体系。在这两种大分子的选择性溶剂中, 不溶组分会发生聚集, 但由于两者间很强的氢键作用, 并不产生宏观沉淀。可溶性组分的稳定作用导致了纳米尺寸的类似于胶束结构的自组装聚集体。通过加入 1, 4-丁二溴交联 P4VP 壳以及核壳之间的分离, 同样得到空心结构的聚合物纳米球。空心结构通过 TEM, 静态和动态光散射得以验证。此方法的优点是避免了嵌段共聚物的合成以及化学方法除核。

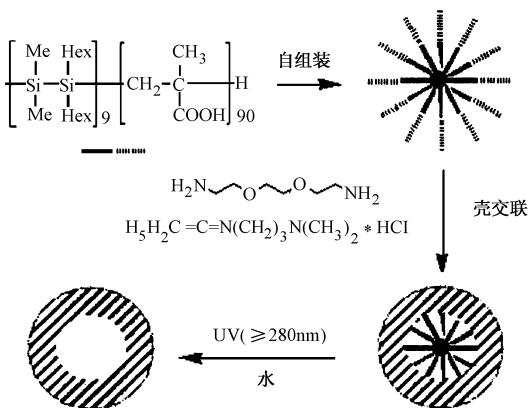


图 1 嵌段共聚物自组装法制备中空纳米微粒

自组装法得到的中空结构微球具有纳米尺寸以及规整的形态, 但对体系的要求较严格, 微量的杂质就可能影响自组装行为, 导致产物畸形。而且为了防止聚合物胶束的聚集, 壳交联反应应在浓度很稀的“胶束溶液”中进行。这些缺点给实际应用带来一定困难。

2 模板法

模板法制备中空结构聚合物的方法是在模板粒子的表面形成聚合物壳, 然后再移去模板粒子形成中空聚合物壳。模板法通常选用的模板为带电荷的胶体粒子和无机粒子, 也有人采用生物模板, 如戊二醛交联的红血球^[11]。聚合物壳则多为聚电解质, 如聚(4-乙烯基苯磺酸钠)(PSS)等。聚电解质可以通过交替的静电作用在模板粒子表面实现多层吸附沉淀^[12]。由于聚电解质微粒容易絮凝, 因此该方法也只能在极低浓度下进行, 并且每一步残余在溶液中的聚电解质都应该分离出去。这也给实际应用带来困难。

Park 等^[13]采用低交联的三聚氰胺-甲醛微粒作模板, 通过层层吸附 PI(一种侧链含苄基的聚电解质)/PSS, 并且用无水 FeCl_3 催化苄基间的反应产生交联, 最后在 $\text{pH}=1$ 的盐酸溶液溶解模板粒子。由于苄基的存在, 这种中空微球具有荧光特性, 在光学和电学方面具有潜在的应用前景。Antipov 等^[14]则通过模板法层层吸附了 PSS 和银离子, 然后将银离子还原并除核, 得到了含银的中空微球。这种金属化的中空微球潜在的用途是作为高品质的催化剂。

还有一种方式, 模板粒子不是吸附聚电解质, 而是吸附单体, 单体在模板粒子表面原位聚合形成交联的壳。Barthelet 等^[15]采用聚(*N*-乙烯基吡咯啉)稳定的聚苯乙烯乳胶粒作模板, 吸附的单体

为苯胺,苯胺在乳胶粒表面氧化偶合形成聚合物。遗憾的是,这种聚苯胺壳极不规则,除去模板粒子后呈现所谓的“破鸡蛋壳”形状。

除了胶体粒子为模板外,微米或纳米尺寸的无机粒子也是常用的模板。 $\text{Marinakos}^{[16]}$ 等采用纳米金粒作模板合成了纳米中空聚吡咯和聚 *N*-甲基吡咯粒子。作为模板的纳米金粒可用 $\text{KCN-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液蚀刻除去。他们还就小分子蒽醌和过氧化物酶在其中的扩散进行了研究 $^{[17]}$ 。通常情况下,聚合并不能很严格的控制在模板表面聚合,因此很难形成单一和规则的聚合物壳结构和控制壳的厚度。

$\text{Walt}^{[18]}$ 提出了一种全新的合成规整的聚合物中空微球的方法——表面限定的活性自由基聚合。如图 2 所示,用硅微球作为模板,引发剂键连到硅微球表面,然后用此引发剂引发原子转移自由基聚合(ATRP)。壳层为共价键连接的、厚度规整的聚甲基丙烯酸苄酯壳,硅微球可蚀刻除去。这种受控的活性聚合可以通过调节单体浓度控制聚合物壳的厚度和规整度,另外能够通过先后活化处于休眠状态的链末端而合成嵌段聚合物。

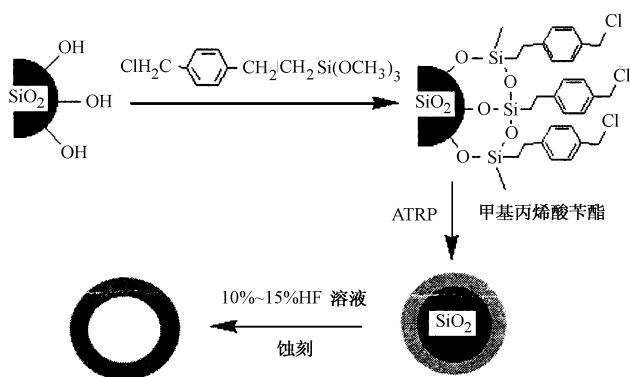


图 2 表面限定的活性自由基聚合制备中空微球

3 乳液法

以上介绍的两种方法对反应体系的要求很严,因此它们的实际应用受到限制。随着对乳液研究的深入,大量新颖的乳液合成技术被开发用来制备中空微粒。乳液法最早可追述到 1984 年, $\text{Rohm \& Hass}$ 公司的 Kowalski 和其同事申请了制备中空乳液粒子的专利 $^{[19]}$ 。通观乳液法制备中空结构聚合物微粒的方法,大致有以下几种。

(1)酸碱溶胀法 在 Kowalski 和其同事申请的一系列专利中 $^{[19\sim 23]}$,其制备中空聚合物乳液粒子的方法均为碱溶胀法,后来又出现了酸溶胀法,因此通称为酸碱溶胀法。 Kowalski 采用的过程如图 3 所示。首先,制备含羧基的种子乳液,其次,在羧基化的核微粒表面聚合形成硬的可渗透的聚合物壳,最后,在接近壳层的玻璃化转变温度(T_g)下,用挥发性碱中和核微粒的羧基,这个过程由于水的渗入导致了核的膨胀,并产生了含水和聚电解质在内部的中空粒子。后来在碱溶胀法基础上又出现了许多新的专利。 Okubo 等提出碱溶胀酸中和法 $^{[24]}$,先用碱中和溶胀含有羧基的乳胶粒,然后用酸化使乳胶粒的外层固定,达到形成中空的目的。 Touda 等 $^{[25,26]}$ 还提出了在乳胶粒中直接用丙烯酸溶胀,并用碱中和后进行聚合合成中空乳胶粒的方法。 $\text{Lee}^{[27,28]}$ 的方法是丙烯酸酯类的乳液在高温下直接用碱液水解合成中空乳液,据称可以改善其耐水性。最近, Pavlyuchenko 等 $^{[29]}$ 申请的专利同样是碱溶胀法制备中空结构聚合物微球的延

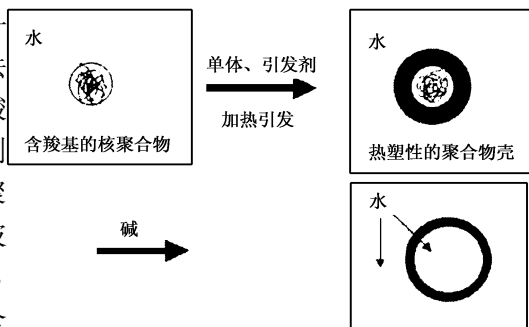


图 3 碱溶胀法制备中空聚合物乳液粒子

伸。

尽管有关酸碱溶胀法制备中空结构乳液的专利出现已经近 20 年,但是较为系统的研究论文很少见。发表的文章大多只介绍中空微粒的性质及它们的应用领域,却没有制备方法的描述。可喜的是,Okubo 等人发表了一系列有关空心结构乳液制备方法的研究论文,涉足面较宽。首先报道了用碱/酸处理 P(S-BA-MAA)三元共聚物得到空心结构微粒,并对碱处理时的 pH 值、温度、时间等因素的影响进行了研究^[30]。同时,他们又研究了碱/冷却法^[31],首先在玻璃化温度以上用碱中和使 P(S-MAA)乳胶粒溶胀,然后降至室温得到空心结构乳胶粒。研究发现,降温的影响类似于用酸处理乳液,起到给乳胶粒定型的作用。同时聚合物的分子量、粒径和冷却条件对空心结构影响很大。Okubo 等人还采用酸/碱法获得了多空心结构的 P(S-BA-DM) 粒子(DM: 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯)^[32]。同样,他们就处理条件、聚合物组成以及非离子型乳化剂的影响进行了研究^[33]。最近, Pavlyuchenko 等人就碱溶胀法进行了深入的研究,研究表明,MAA 和碱等摩尔比时溶胀率最大,而且即使不用碱溶胀,也能形成小的空心结构。研究还表明,空心结构乳液粒子的几何形状决定于外壳的类型和厚度,同时和碱处理阶段的时间、温度、碱的类型和浓度有关^[34]。

(2) 动态溶胀法 动态溶胀法(DSM)是 Okubo 等人提出的概念。他们采用此方法制备了单空心单分散的聚二乙烯苯微米级胶粒^[35]并可以控制中空孔的大小^[36]。首先采用种子聚合合成 PS 乳胶粒,然后用甲苯和二乙烯苯(DVB)将乳胶粒溶胀,并引发使二乙烯苯聚合,聚合完毕后除去甲苯形成以 PDVB 为壳的中空微粒。他们提出了此反应的机理,PDVB 的沉淀在乳胶粒的表面并逐渐堆积发生交联,而可溶性的 PS 被 PDVB 逐渐挤入乳胶粒的内层,聚合结束后蒸发溶剂,PS 被涂覆在 PDVB 的内壁上^[37]。为了进一步研究并验证前面的工作,Okubo 采用悬乳聚合的方法,将不同比例的 PS/DVB/甲苯溶液进行聚合,就 PS 的用量和分子量以及相分离情况对空心结构的形成进行了深入的研究,进一步证明在动态溶胀法中,PS 起着重要的作用^[38,39]。同样的方法可以得到聚(乙二醇二甲基丙烯酸酯)(PEGDM)中空微粒^[40]。同时,Okubo 还采用失重法对溶剂在中空 PDVB 微粒中的扩散与释放进行了研究。研究发现,空心中的甲苯挥发速度明显低于粒子外面的甲苯,表明中空结构微粒作为缓释材料使用的可能性^[41]。

(3) 原位聚合封装非溶剂法 Mcdonald 等^[42,43]报道了原位聚合封装非溶剂的方法制备中空微粒的方法。图 4 给出了其制备过程,第一步是封装阶段,即在种子乳胶粒、烃、表面活性剂和水溶性醇存在的情况下实现苯乙烯和少量的丙烯酸的乳液聚合。烃是聚合物的非良溶剂,随着单体的消耗,聚合物跟烃和单体的混合液发生相分离。结果封装烃的、相分离的聚合物形成了,它充当进一步聚合的中心。第二步加入苯乙烯和二乙烯基苯形成交联的壳。非溶剂烃可通过真空或气提除去,从而形成聚合物中空球。此方法能够制备单一中空孔的微粒,然而此过程包括多步封装烃液滴,并对聚合物的分子量敏感。Landfester 等^[44]直接将单体和非溶剂烃混合,在水溶液中超声乳化形成微乳液,然后加热引发聚合,最后得到的

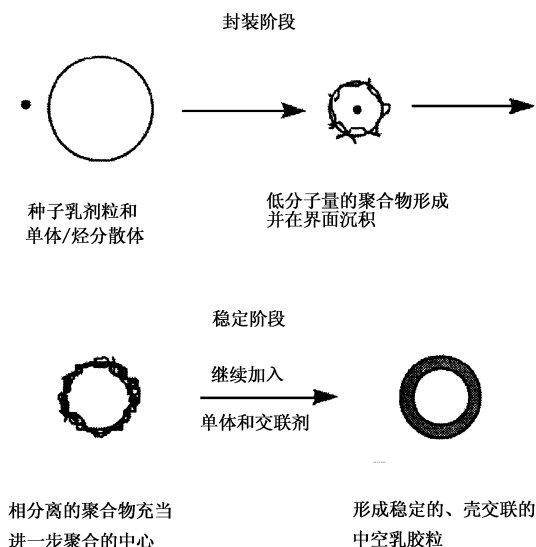


图 4 原位聚合封装非溶剂法制备中空乳胶粒

纳米尺寸的中空乳液粒子。实验数据表明, 聚合物乳液的形态由乳化剂的类型, 单体的极性以及所选用的非溶剂烃决定。Ma 等^[45] 先将单体、引发剂和非溶剂烃混合, 然后通过多孔玻璃膜(SPG)分散到水相, 形成单分散的乳液后再进行聚合。研究发现, 仅仅当水相中加入阻聚剂亚硝酸钠时才形成中空结构, 同时就非溶剂和亲水性单体的影响进行了讨论。

4 结束语

近 20 年来, 研究人员提出了各种制备中空结构聚合物微粒的方法。自组装法和模板法可以得到纳米尺寸的中空结构聚合物微粒, 但这两种方法对体系要求较严, 且需要在极低的聚合物浓度下进行, 因而它们的实际应用受到极大限制。乳液法利用乳液合成中出现的新颖技术合成中空结构微粒, 大大拓宽了中空结构聚合物微粒的应用范围, 从申请的专利数量也能看出这一点。随着研究工作的不断深入, 中空结构聚合物微粒的更多优异性能和应用价值必将开发出来。

参考文献:

- [1] Strauss M. J. *Surf Coat Aust*, 1987, 24, 6.
- [2] 刘国杰. 现代涂料工艺新技术. 北京: 中国轻工业出版社, 2000, 314.
- [3] Gill I, Ballesteros A. J. *Am Chem Soc*, 1998, 120, 8587~8598.
- [4] Ding J, Liu G. J. *Phys Chem B*, 1998, 120, 6107~6113.
- [5] Stewart S, Liu G. *Chem Mater*, 1999, 11, 1048.
- [6] Nardin C, Hirt T, Leukel J, et al. *Langmuir*, 2000, 16, 1035.
- [7] Huang H, Remsen E E, Kowalewski T, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 3805.
- [8] Sanji T, Nakatsuka Y, Sakurai H, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 8524~8526.
- [9] 朱蕙, 袁晓凤, 赵汉英 等. 应用化学, 2001, 5, 336~341.
- [10] Wang M, Jiang M, Ning F L, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 5980~5989.
- [11] Donath E, Moya S, Neu B, et al. *Chemistry-A European Journal*, 2002, 8(23), 5481~5485.
- [12] Donath E, Sukhorukov B, Caruso F, et al. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1998, 37, 2201.
- [13] Park M K, Xia C, Advincula R C, et al. *Langmuir*, 2001, 17, 7670~7674.
- [14] Antipov A A, Sukhorukov G B, Fedutik Y A, et al. *Langmuir*, 2002, 18, 6687~6693.
- [15] Barthelet C, Amnes S P, Lascelle S F, et al. *Langmuir*, 1998, 14, 2032.
- [16] Marinakos S M, Novak J P, House A B, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 8518~8522.
- [17] Marinakos S M, Anderson M F, Ryan J A, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(37), 8872~8876.
- [18] Mandal T K, Fleming M S, Walt D R. *Chem Mater*, 2000, 12, 3481~3487.
- [19] Kowalski A, Vogel M, Blankenship R M. US, 4, 427, 836. 1984.
- [20] Blankenship R M, Kowalski A. US, 4, 594, 363. 1986.
- [21] Kowalski A, Vogel M. US, 4, 880, 842. 1989.
- [22] Kowalski A, Vogel M. US, 4, 970, 241. 1990.
- [23] Blankenship R M. US, 5, 494, 971. 1996.
- [24] Okubo M. US, 4, 910, 229. 1990.
- [25] Touda H, Takagishi Y. US, 5, 077, 320. 1991.
- [26] Touda H, Takagishi Y, Kaino M. US, 5, 360, 827. 1994.
- [27] Lee Do I, Mulders M R, Nicholson D J, et al. US, 5, 157, 084. 1992.
- [28] Lee Do I, Mulders M R, Nicholson D J, et al. US, 5, 521, 253. 1996.
- [29] Pavlyuchenko V R, Byrdina N, Ivanchev S S, et al. US, 6, 235, 810. 2001.
- [30] Okubo M, Ichikawa K, Fujimura M. *Colloid Polymer Science*, 1991, 269, 1257~1262.

- [31] Okubo M, Ito A, Kanenobu T. *Colloid Polymer Science*, 1996, 274, 801~804.
- [32] Okubo M, Mori H. *Colloid Polymer Science*, 1997, 275, 634~639.
- [33] Okubo M, Mori H, Ito A. *Colloid Polymer Science*, 1999, 277, 589~594.
- [34] Pavlyuchenko V R, Byrdina N, Ivanchev S S, et al. *J Polym Sci; Part A; Polym Chem*, 2001, 39, 1435~1449.
- [35] Okubo M, Minami H, Yamamoto Y. *Die Makromol Chem Macromol Symp*, 1996, 101, 509.
- [36] Okubo M, Minami H. *Colloid Polymer Science*, 1996, 274, 433~438.
- [37] Okubo M, Minami H. *Colloid Polymer Science*, 1997, 275, 992~997.
- [38] Okubo M, Konishi Y, Minami H. *Colloid Polymer Science*, 1998, 276, 638~642.
- [39] Konishi Y, Okubo M, Minami H. *Colloid Polymer Science*, 2003, 281, 123~129.
- [40] Okubo M, Konishi Y, Inohara T, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(5), 1087~1091.
- [41] Okubo M, Minami H, Yamamoto Y. *Colloid Surfaces A; Physiochem Eng Aspects*, 1999, 153, 405~411.
- [42] McDonald C J, Chongde Y, Cohrs W, et al. *US*, 4, 973, 670. 1990.
- [43] McDonald C J, Bouck K, Chaput A B, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(5), 1593~1605.
- [44] Tiarks F, Landfester K, Antomietti M. *Langmuir*, 2001, 17, 908~918.
- [45] Ma G H, Omi S, Dimonie V L, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(7), 1530~1543.

The Preparation of Polymer Microparticles with Hollow Structure

LIANG Zhi-wu, HAO Guang-jie, SHEN Xiao-yi, GUO Tian-ying, SONG Mou-dao, ZHANG Bang-hua

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, State Key Lab of Functional Polymer Materials
for Adsorption and Separation, Tianjin 300071, China*)

Abstract: The preparation methods of polymer microparticles with hollow structure are reviewed, including self-assembly approach, template approach and emulsion approach. More than 40 papers and patents are referred.

Key words: Hollow structure; Hollow microparticles; Microsphere; Polymer latexes

短讯

由中国化学会组办、浙江大学高分子科学与工程系承办的“2003年全国高分子学术论文报告会”,定于2003年10月9日至14日在杭州举行。会上颁发了“高分子基础研究王葆仁奖”和“高分子科学创新奖”。北京大学化学与分子工程学院曹维孝教授在《高分子通报》2002年第1期发表的,题为“光敏性聚电解质重氮树脂及其自组装”的论文,被评为“高分子科学创新奖”,即“高分子科学邀请报告荣誉奖”。

《高分子通报》设立了“专论”栏目。专栏内容要求是对某一研究领域的工作总结,强调是以自己的成果为主。本栏目论文为中国化学会“高分子基础研究王葆仁奖”和“高分子科学创新奖”的候选论文,欢迎大家踊跃投稿。

凡投“专论”的文章,一经评审通过,即可提前发表。