

聚合物空心微球的研究进展

孟宪伟, 程 丛, 董振强, 范敏敏, 张 晟*

(四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 聚合物空心微球由于其独特的性质及其广阔的应用, 近年来受到越来越多的关注。本文综述了近年来制备聚合物空心微球的方法, 如: 自组装法、模板法、微乳液法等, 并简要介绍了聚合物空心微球在医学材料等方面的应用。

关键词: 聚合物空心微球; 制备方法; 应用

引言

聚合物空心微球是一类具有空心结构的聚合物球体, 粒径通常为纳米或微米级, 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, 其具有低密度、高比表面的特性, 作为一种新型功能材料有着广阔的应用前景, 可用作催化剂^[1]、微反应器^[2]和敏感试剂如酶、蛋白质^[3]的保护等, 还可在涂料、油漆、皮革、化妆品行业中被用作白色颜料、抗紫外添加剂和手感改性剂等^[4]。鉴于中空聚合物微球的广泛用途, 引起了人们越来越多的关注, 本文将从聚合物空心微球的制备方法及其潜在应用等方面介绍聚合物空心微球的研究进展。

1 聚合物空心微球的制备

目前, 聚合物空心微球的制备方法大体可归为三类: 模板法、微乳液聚合法和自组装方法。

1.1 模板聚合法

采用模板法制备空心微球, 首先要选择合适的材料作为模板, 然后通过静电吸附、溶胶-凝胶等方法在模板微球的表面上形成一种聚合物壳层, 最后采用煅烧或溶剂溶解清洗等方法将模板除掉, 从而制得所需材料的空心微球^[5]。

模板法制备聚合物空心微球的常用的方法为 LBL (layer-by-layer) 法, 即: 将用于薄膜制备的连续离子层吸附法引入空心微球制备领域。利用聚电解质的静电吸附作用得到核壳结构的微粒, 然后去除内部的核结构得到空心微球, 其制备过程如图 1 所示^[6]。

如 Donath 等^[6,7]以单分散低交联的密胺-甲醛 (MF) 颗粒为模板, 层层吸附聚苯乙烯磺酸钠/聚烯丙基胺盐酸盐 (PSS/PAH) 形成了具有多层壳层结构的微球, 其厚度在几纳米到几十纳米内可以自由调节, 以 pH=1 的盐酸溶液溶解 MF 模板后即得到中空微胶囊。Antipov 等^[8]则提出用 CaCO_3 、 CdCO_3 、 MnCO_3 等无机晶体做模板, 层层吸附 PSS/PAH, 用 pH 为 2~3 的盐酸分解模板后得到聚合物空心微球。碳酸盐模板在温和的条件下即可除去, 模板分解后生成的离子与体系中其它聚电解质不会再生成复合物。因此其优点是可以制备相当纯净的微胶囊, 十分适用于生化用微胶囊的制备。

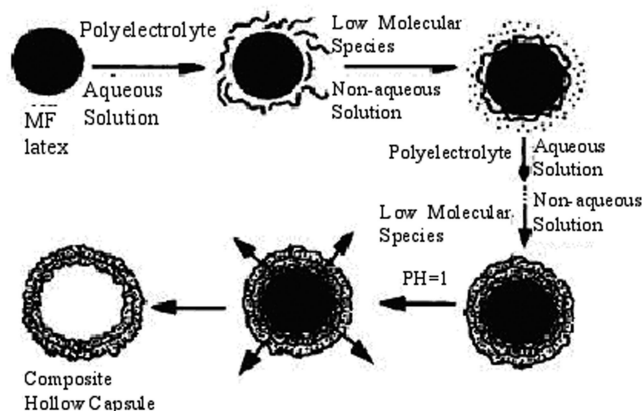
除 LBL 法之外, 还可以先在模板表面化学键合可聚合或可交联的单分子层, 然后引发聚合或交联形成壳层, 再将模板溶解得到空心微球。如 Marinakos^[9]采用化学修饰纳米金粒为模板, 在模板的表面分别聚合了吡咯 (PPy) 和甲基吡咯 (PMPy), 再用氰化钾溶液溶解除去模板, 获得壳厚度为 5~100 nm 的聚

基金项目: 国家自然科学基金 (50703025);

作者简介: 孟宪伟 (1984—), 女, 硕士在读, 从事高分子自组装的研究;

* **通讯联系人:** E-mail: zslbj@163.com.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

图 1 LBL 法制备聚合物空心微球示意图^[7]Figure 1 Illustration of the fabrication of hollow spheres using LBL method^[7]

吡咯纳米空心微球和聚 *N*-甲基吡咯纳米空心微球。空心微球的壁厚可以由聚合时间和模板大小控制。Mandal 等^[10]以纳米氧化硅为模板,在其表面自组装氯甲基苯乙基三甲氧基硅烷(CTMS)单分子层,表面引发甲基丙烯酸苯酯/甲基丙烯酸乙二醇酯(BMA/EGDMA)的活性聚合,再用氢氟酸溶液将纳米氧化硅核溶解,获得交联的聚甲基丙烯酸苯酯空心纳米微球。Yan 等^[11]以改性的二氧化硅为模板,在其表面进行自由基聚合,形成一个聚合物壳,然后加入 HF 溶解模板,制备得到了可生物降解的聚己内酯(PCL)聚合物空心微球。

利用模板法来制备聚合物空心微球,可以通过控制模板的大小来调节空心微球的大小,但这需要去除模板,过程较为繁复,且在去模板过程中容易造成样品的污染,从而限制了空心微球在医学方面的应用。

1.2 微乳液聚合

微乳液聚合方法是先通过单体自由基聚合生成种子微球,进而加入新的反应物通过乳液聚合在“种子”周围形成外壳,最后通过溶胀或其它方式去掉内核后形成空心微球,过程如图 2 所示^[12]。如 Pavlyuchenko 等^[13]采用微乳液法合成甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯(MMA-MAA-EGDMA)共聚物纳米乳胶,然后在其表面聚合一层交联的疏水聚苯乙烯(PS)壳,然后用氨水或氢氧化钠溶液将其中共聚物核溶解后即可获得外径为 460~650nm、内径为 300~450nm 的聚合物空心微球。Okubo^[14,15]提出了用动态溶胀法来制备聚合物空心微球,他们预先合成了直径为 2μm 的 PS 微球种子,通过动态溶胀,吸收甲苯和二乙烯基苯(DVB)并溶为一体,过程中 DVB 聚合交联,并在表面堆积,最终成壳。干燥后除去核中的甲苯,核层中的 PS 附着于聚二乙烯基苯壳层的内壁,从而形成中空结构。Jang 等^[16]以聚环氧乙烷-*b*-聚环氧丙烷-*b*-聚环氧乙烷(PEO-*b*-PPO-*b*-PEO)为乳化剂,制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米乳胶,而在其表面聚合形成 PS 壳层,得到核壳结构 PMMA/PS 纳米微球,然后通过二氯甲烷刻蚀除去 PMMA 内核,即可得到 PS 空心微球。Mckelvey 等^[17]用正负离子表面活性剂混合体系形成的囊泡作模板,通过苯乙烯和二乙烯基苯的单体在模板表面上的聚合生成了平均半径为 60nm,球壳厚小于 10nm 的聚合物空心球。

图 2 微乳液法制备聚合物空心微球示意图^[12]Figure 2 Schematic illustrations of hollow shell structured materials prepared via microemulsion method^[12]

与模板法类似,微乳聚合也需要首先制备核壳结构的微球,然后去除核层物质得到中空微球,仍存在不同程度的过程繁复和样品污染问题。

1.3 自组装方法

自组装法是制备聚合物空心纳米微球的一类重要方法,可以通过三种自组装途径获得结构稳定的聚合物空心微球。

第一种自组装方法是首先利用两亲性嵌段或接枝聚合物在溶液中形成核壳结构的胶束,然后通过壳的交联固化和核的化学或生物降解得到聚合物空心微球。Wooley 等^[18]采用聚异戊二烯-聚丙烯酸(PI-PAA)为体系,制备了以 PI 为核、PAA 为壳的胶束,然后用胺封端的聚乙二醇交联 PAA 壳和臭氧氧化降解 PI 核,得到了 PAA 聚合物空心微球,其过程见图 3。Liu 等^[19]将聚异戊二烯-聚(甲基丙烯酸-*b*-肉桂酸乙基酯)两嵌段共聚物(PI-*b*-PCEMA)在正己烷/四氢呋喃混合溶剂中自组装成直径约为 38nm 的泡囊状胶束,然后采用紫外引发 PCEMA 壳交联,再用臭氧氧化降解 PI 链段,最后得到亲水的稳定中空纳米微球。这种获得聚合物空心微球的路线要求嵌段或接枝聚合物必须是由一个可降解嵌段和一个可交联嵌段组成,这在实践上难度较大。特别是可降解聚合物单体的选择有限,限制了这条路线的发展。

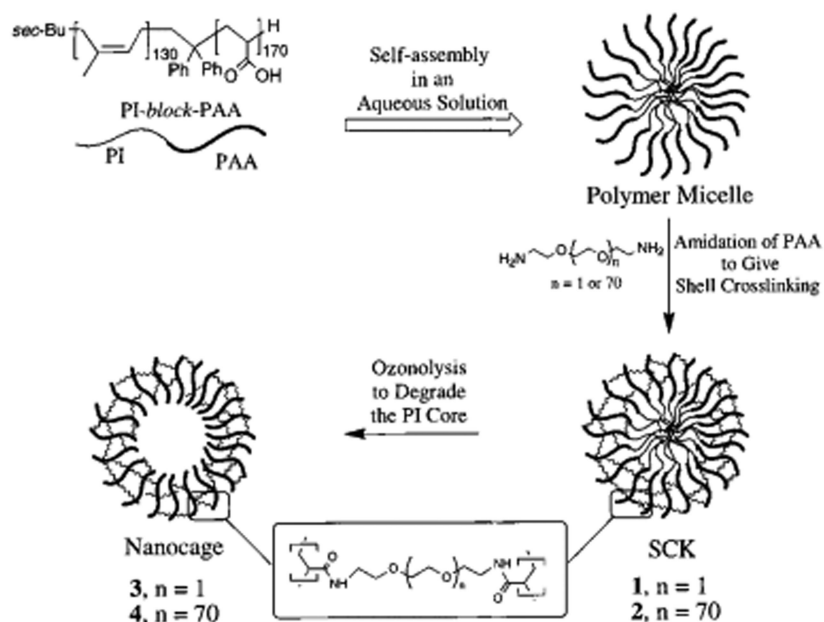


图3 自组装法制备 PAA 空心微球示意图^[18]

Figure 3 Schematic illustration of formation of the shell cross-linked knedel-like (SCK) hollow spheres^[18]

第二种自组装方法是江明课题组提出的非共价键胶束成球法:首先利用高分子间的氢键络合作用,以均聚物、无规共聚物、接枝共聚物或低聚物为组装单元,通过分子自组装,获得非共价键连接胶束(non-covalently connected micelles, NCCM),然后通过壳交联和核溶解得到空心微球。这一过程又称为高分子胶束化的“非嵌段共聚物路线”^[20]。例如:聚 4-乙基吡啶(P4VP)和含羟基的聚苯乙烯(PS(OH))在氯仿/硝基甲烷(1/9, v/v)混合溶剂中自组装形成以 PS(OH)为核、P4VP 为壳的 NCCM,然后加入 1,4-二溴丁烷交联 P4VP 壳再加入共同溶剂 DMF 溶解空化胶束核,获得部分交联的 P4VP 空心微球^[21]。此方法的优点是避免了嵌段共聚物的合成及化学方法除核。他们还用该方法合成了 pH 敏感^[22~24]和温度响应性^[25]聚合物纳米微球。采用聚丙烯酸接枝改性的羟乙基纤维素(HEC-*g*-PAA)制备得到了 pH 敏感的聚合物纳米微球和空心微球,并实现了聚合物微球与空心微球之间的可逆转变^[24]。图 4 给出了此途径的示意图,在 pH 值较高(>3)时,接枝物完全溶于水。当 pH 值降至 3 以下时,PAA 的羧基完全质子化,它与 HEC 主链的多个醚键形成氢键络合,导致溶解度降低而产生聚集。同时,由于平均接枝度低,故而在带有很少支链甚至不带有支链的 HEC,而这部分 HEC 仍保持溶解,从而导致了络合体的沉淀。

形成稳定的胶束。用二胺交联 PAA 可有效地固定胶束的结构,得到 pH 敏感的聚合物微球,再将该胶束的酸性溶液用水透析除去杂质并使 pH 升高后, PAA 的羧基离解,失去与 HEC 的络合能力。这时胶束核解离,交联的共聚物得以充分溶胀,故聚合物微球发生“空化”,从而形成聚合物空心微球,从而实现 pH 控制的胶束化以及 pH 控制的胶束和空心微球间的可逆转变。

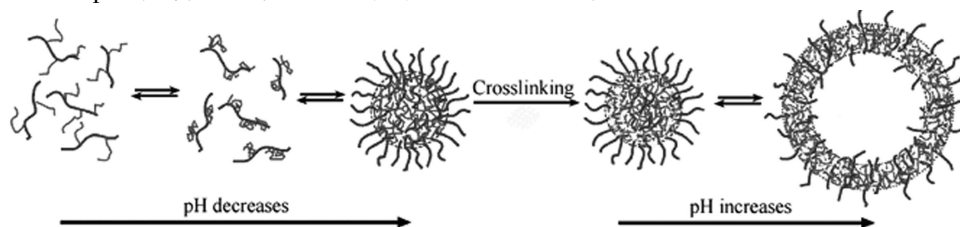


图 4 pH 控制的胶束化和胶束-空心微球示意图^[24]

Figure 4 Schematic illustration for preparing pH-responsive hollow spheres^[24]

第三种自组装方法是利用柔性-刚性聚合物自组装一步法直接形成聚合物空心微球。所谓柔性-刚性聚合物是指聚合物中同时含有易采用无规线团构象的柔性高分子链段和易采取伸直链构象的刚性高分子链段。这两种链段由于化学结构和极性上的差异导致彼此不相容而易发生相分离。改变溶剂的组成和种类,柔性-刚性聚合物能够自组装形成具有多种形态的聚合物胶束^[26]。

1998 年, Jenekhe 等^[27]首次报道了柔性-刚性嵌段共聚物在选择溶剂中自组装直接形成空心微球。他们研究发现:选用聚苯乙烯(PS)-*b*-聚苯基喹啉(PPQ)(PPQ 的主链完全由芳环连接而成,是典型的刚性嵌段)为研究体系,在三氟乙酸和二氯甲烷混合溶剂(1/1, v/v)中时,该共聚物可以自组装形成 PPQ 为壳, PS 为核的胶束状自聚集体,然后在 95℃下挥发溶剂即可得到一种尺寸达到微米级的巨型空心球,组装过程如图 5 所示。

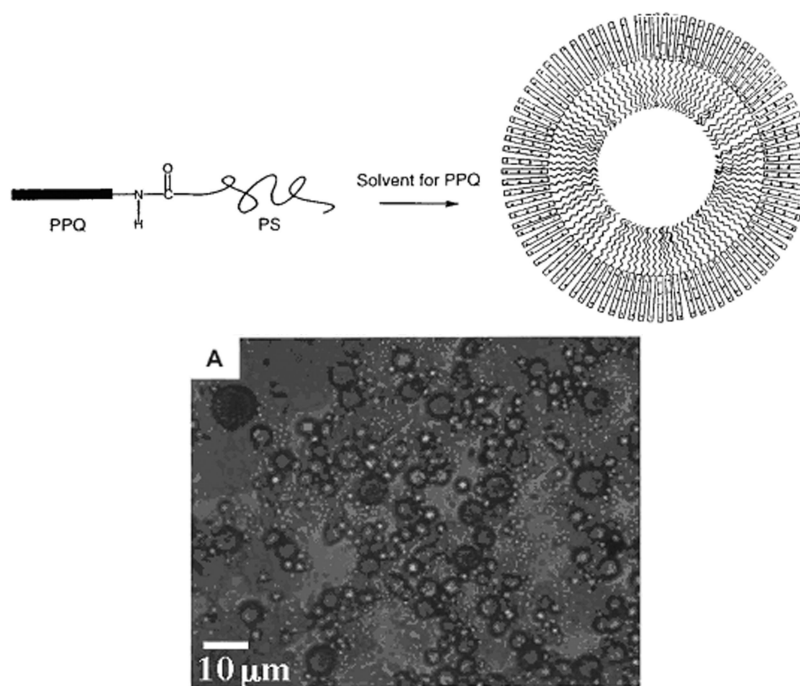


图 5 刚柔嵌段共聚物 PPQ-*b*-PS 在选择性溶剂中自组装成空心微球示意图^[27]

Figure 5 Schematic illustration of the self-assembly of PPQ-*b*-PS rod-coil diblock copolymers into hollow aggregates^[27]

随后,江明等^[21,28~30]又发现,不仅柔性-刚性嵌段共聚物可在选择溶剂中的自组装直接形成空心微球,柔性均聚物和刚性均聚物通过氢键作用力结合在一起形成的柔性-刚性超分子也可在溶剂中自组装

形成具有中空结构的聚合物粒子。如利用相对刚性的两端均带有羧基的寡聚物聚酰亚胺(PI-I, $M_w = 4600$)与柔性的聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)在氯仿稀溶液中混合时,可立即自聚集形成空心微球^[21]。采用可交联的刚性聚合物(带丙烯酸酯侧基的端羧基聚氨基酸酯(PAE))和柔性 P4VP 在四氢呋喃(THF)中也可自组装成空心微球,继而用紫外光辐射引发丙烯酸酯基的自由基聚合,空心微球结构可得以稳定^[28]。自组装过程的示意图如图 6 所示,得到空心微球的形态如 SEM 照片所示(见图 7)。

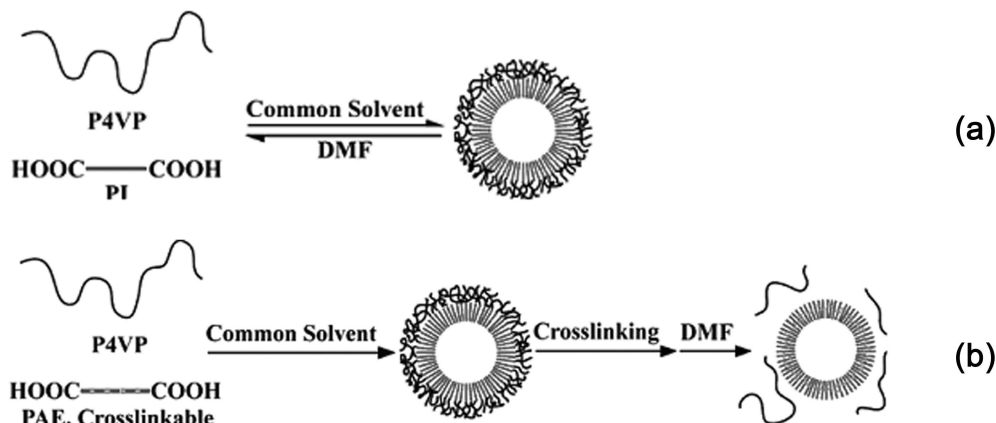


图 6 (a)PI 和 P4VP 自组装为空心微球的过程^[21]; (b)可交联 PAE 和 P4VP 的自组装及其结构固定化过程^[28]

Figure 6 Schematic representation of the formation of hollow spheres of P4VP and PI (a) ^[21] and of P4VP and PAE and cross-linking of the PAE layer (b) ^[28]

十多年来的研究证明,当自组装体系同时含有刚性链和柔性链时,高密度的刚性链段通常具有规则的互相接近并平行排列的倾向,这为直接聚集成空心微球提供了驱动力。在选择性溶剂中,共聚物刚性链段溶解性下降,造成局部浓度较高,使其自身倾向于平行排列,导致大尺寸空心微球形成^[20]。与模板法和微乳聚合法相比,自组装一步法形成空心微球无需去核步骤,过程较为简单;但常用于空心微球自组装的刚性链段一般含有苯环等多共轭结构,材料的生物相容性及降解性能较差。另外,体系一般采用有机溶剂,这为其具体应用带来了局限。

我们课题组^[31]尝试利用环糊精与聚乙二醇(PEG)的主客体识别作用构筑刚性结构用于空心微球的制备。研究发现,将浓度为 1%(w/v)的聚乙二醇接枝海藻酸钠(Alg-g-PEG)水溶液滴加至 α -环糊精(α -CD)的饱和溶液中,随着时间的延长,溶液迅速浑浊,透过率下降,说明有大量聚集体生成。透射电镜(TEM)结果显示这些聚集体呈现典型的中空结构(见图 8(A))。在扫描电镜(SEM)测试中,由于制备过程中的真空条件影响,空心微球产生了塌陷现象(见图 8(B))。1990 年 Harada 等^[32]就发现 PEG 分子链可以穿入 α -CD 空腔内,聚集形成一种项链状的超分子。由于 PEG 长链上的 α -CD 彼此间通过氢键紧密相连,PEG/ α -CD 包结复合物表现出很强的结晶性和刚性,并且水溶性很差。用 XRD 对 Alg-g-PEG/ α -CD 空心微球的结构进行表征时发现:样品在 $19.9^\circ(2\theta)$ 处出现了典型的 α -CD 与 PEG 包结物的结晶衍射峰^[33],说明 Alg-g-PEG 与 α -CD 产生了超分子的包结作用,体系中有刚性的包结物结构生成。同时,Zeta 电位的测量显示 Alg-g-PEG/ α -CD 空心球表面的 Zeta 电位为 -26.5mV 而引入二价离

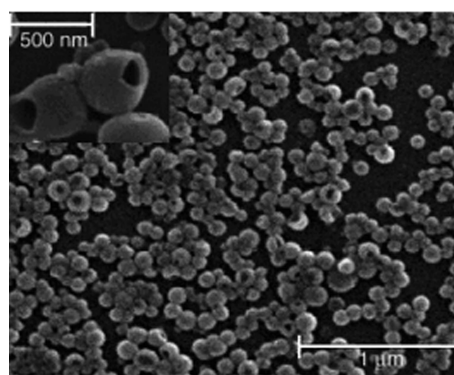


图 7 经交联的 PAE/P4VP 组装体的形态
(内插图为交联前的放大图)^[28]

Figure 7 Morphologies of discrete cross-linked hollow spheres of PAE/P4VP observed by SEM. The inset was for the hollow spheres before cross-linking ^[28]

子交联海藻酸钠后,微球 Zeta 电位升至 -18.9mV ,说明这种空心结构的外壳为海藻酸钠。因此,我们推测 $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ 空心微球如图 9 所示:当 Alg-g-PEG 与 αCD 在水相混合后, Alg-g-PEG 侧链上的 PEG 与 αCD 产生主客体识别作用,生成的 $\text{PEG}/\alpha\text{CD}$ 包结物呈刚性棒状且不溶于水,而 Alg 主链在水中电离呈柔性状态。于是柔性-刚性复合物 $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ 在其选择性溶剂水中自聚集形成胶束,刚性的 $\text{PEG}/\alpha\text{CD}$ 趋向于平行排列,由于空间位阻的原因,胶束内部呈现空心结构,形成 $\text{PEG}/\alpha\text{CD}$ 在内,海藻酸钠在外的空心球。 $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ 空心微球的整个制备过程均在水相中进行,而且选用的材料具有较好的生物相容性和生物降解性,因此在生物医学材料方面(如药物缓释和酶的固定化)有较好的应用前景。通过环糊精与聚合物的主客体识别作用形成的刚性链段不再需要大量的共轭结构,而且可以与环糊精主客体识别产生包结的聚合物种类也十分的广泛,因此用这种构筑柔性-刚性体系并应用于空心微球的制备方法将大大拓展自组装空心微球的种类。但是由于环糊精与聚合物的包结对温度、浓度等因素有较强的依赖性,包结与解包结在不同环境下会可逆进行,因此所得空心微球呈现环境依赖性,其稳定性性能尚有待改进。

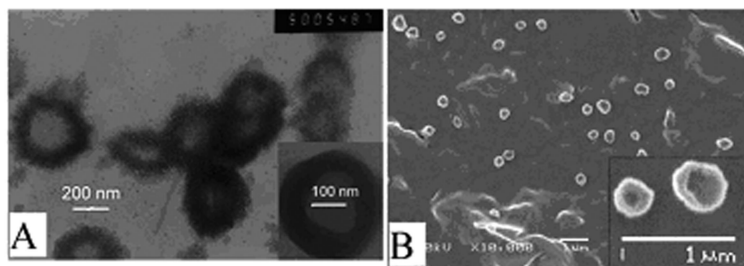


图 8 $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ 空心微球的 TEM(A)和 SEM 图片(B)^[21]

Figure 8 (A) TEM micrograph of $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ hollow spheres;

(B) SEM micrograph of $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ hollow spheres^[21]

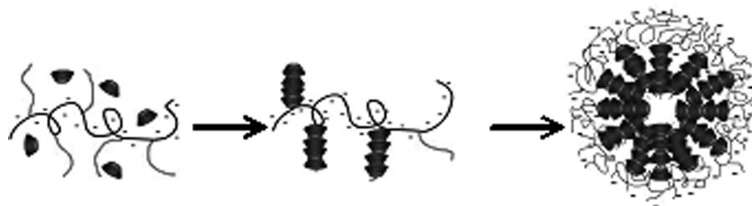


图 9 组制备 $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ 空心微球示意图^[21]

Figure 9 Schematic illustration of the formation of the $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ hollow sphere^[21]

2 聚合物空心球的应用

2.1 生物医疗材料

由于内部空心结构的特殊性,聚合物空心微球作为药物载体有着特殊的优势。其内部空腔可以包裹更多的药物,从而提高了载药量,也有效的提高了药物的生物利用度。

Jiang 等^[33]发现生物聚合物壳聚糖(CS)与丙烯酸(AA)单体可通过静电作用形成核壳胶束,加入引发剂和交联剂引发 AA 聚合反应后可得到聚合物空心微球。将这种空心微球用于抗癌药阿霉素包裹(将阿霉素加入到胶束溶液中再交联),可制得包封率为 68.9%的载药纳米粒。药物释放实验证明,该种载药系统可使药物缓释达 15 天。Joseph 等^[34]将聚碳酸酯(PC)空心微球作为药剂吡罗昔康的载体,结果表明包裹率可以超过 95%,体内实验显示包裹在 PC 微球中的药物的生物利用度是自由药物的 1.4 倍;而且吡罗昔康包裹在 PC 内的漂浮型剂型由于增加了生物利用度可以更持久的传递药物。Crotts 等^[35]将空心聚合体微球作为牛血清蛋白的载体,表现了良好的药物释放效果。

我们课题组^[36]则将 $\text{Alg-g-PEG}/\alpha\text{CD}$ 空心微球应用于包裹治疗白血病的 L-天冬酰胺酶(L-Asp)。

结果表明:应用 Alg-g-PEG/ α CD 空心微球包裹 L-Asp 不仅可实现较高的包裹率,而且空心微球的壳层对 L-Asp 还呈现出优异的选择透过性——即选择性地将酶包裹在空心球的内部不被泄露,而酶代谢的产物和底物小分子却可自由通过空心球壳层。于是, L-Asp 被保护在 Alg-g-PEG/ α CD 空心微球中,其稳定性比自由酶有大的提高,且由于代谢的产物和底物在空心微球中能够自由进出,因此被包裹的 L-Asp 依然显示出与自由酶相当的活性。其制备过程和选择透过性能如图 10 所示。

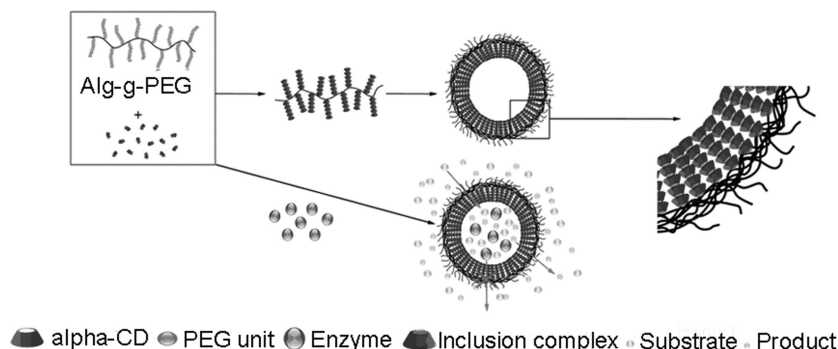


图 10 构筑空心微球和酶固定化的过程^[36]

Figure 10 Construction of hollow spheres and the process of enzyme immobilization^[36]

2.2 其它领域

空心微球型材料与其实心材料相比,有较小的密度,是一种新型的轻质建筑材料^[37],当用作填充材料时,可以大大降低材料的重量,而且由空心结构的聚合物材料组成的复合泡沫还有很好的吸声、隔热、阻燃等功能^[38~40]。此外,聚合物空心微球由于其光散射性能还可用于涂料的填料,赋予材料不透明性^[41]。

聚合物空心微球作为催化剂或催化剂载体有着明显的优势^[42],且有些空心微球具有较高的光催化活性,有望成为净化环境的一种新型光催化剂^[43],同时它也可用于光电材料^[44]。聚合物空心微球还可以用于磁性材料^[45],在化学反应工程中还可用作微反应器^[46],使化学反应在限定的微小区域内进行。此外,橡胶改性也是使用空心聚合物粒子的重要方面,空心聚合物粒子的加入有利于克服某些硬质聚合物的脆性,从而达到橡胶增韧的效果^[47]。

3 结语

聚合物空心微球由于其独特的性质和广阔的应用前景,越来越多的引起人们的关注,成为近年来材料科学领域研究的热点之一。近几十年来,研究员提出了多种制备聚合物空心微球的方法,但是在制备过程中空心微球的尺寸、几何均匀性、球壳的厚度以及壳层的组成和结构都是人们面临的前沿问题。对应用于医学和生物学领域的空心微球,其生物相容性、体内稳定性等则成为现阶段研究关注的重点。

参考文献:

- [1] Kim S W, Kim M, Lee W Y, Hyeon T. J Am Chem Soc, 2002, 124, 7642.
- [2] Radtchenko I L, Giersig M, Sukhorukov G B. Langmuir, 2002, 18, 8204.
- [3] Caruso F, Trau D, Mohwald H, Renneberg R. Langmuir, 2000, 16, 1485.
- [4] 刘国杰. 现代涂料工艺新技术, 北京: 中国轻工业出版社, 2000, 314.
- [5] 匡毅, 郭艳华. 胶体与聚合物, 2007, 25, 41.
- [6] Decher G, Hong J D. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 46, 321.
- [7] Donath E, Sukhorukov G B, Caruso F, Donath G, Sukhorukov B, Davis S A, Mohwald H. Angew Chem Int Ed, 1998, 37, 2201.
- [8] Antipov A A, Shchukin D, Fedutik Y, Petrov A I, Sukhorukov G B, Mohwald H. Colloids Surf A: physicochem Eng Aspects, 2003, 224, 175.
- [9] Marinakos S M, Novak J P, House A B, Edeki E M, Feldhaus J C, Feldheim D L. J Am Chem Soc, 1999, 121, 8518.

- [10] Mandal T K, Flemming M S, Walt D R. *Chem Mater*, 2000, 12, 3481.
- [11] Shi Z Q, Zhou Y F, Yan D Y. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27, 1265.
- [12] 李辉, 朱振峰, 朱敏. *材料导报*, 2005, 19, 177.
- [13] Pavlyuchenko V N, Sorochinskaya O V, Ivanchev S S, Klubin V V, Kreichman G S. *J Polym Sci Polym Chem*, 2001, 39, 1435.
- [14] Okubo M, Shiozak M. *Polymer International*, 1993, 30, 367.
- [15] Okubo M, Minami H. *Colloid Polym Sci*, 1997, 269, 222.
- [16] Jang J, Ha H. *Langmuir*, 2002, 18, 5613.
- [17] Mckelvey C A, Kaler E W, Zasadzinski J A, Coldren B, Jung H T. *Langmuir*, 2000, 16, 8285.
- [18] Huang H Y, Remsen E E, Kowalewski T, Wooley K L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 3805.
- [19] Ding J, Liu G. *J Phys Chem B*, 1998, 120, 6107.
- [20] 江明. *大分子自组装*, 北京: 科学出版社, 2006, 89.
- [21] Wang M, Jiang M, Ning F L, Chen D Y, Lin S Y, Duan H W. *Macromolecules*, 2002, 35, 5980.
- [22] Zhang Y W, Jiang M, Zhao J X, Ren X W, Chen D Y, Zhang G Z. *Langmuir*, 2004, 21, 1531.
- [23] Liu X Y, Jiang M, Yang S L, Chen M Q, Chen D Y, Yang C, Wu K. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41, 2950.
- [24] Dou H J, Jiang M, Peng H S, Chen D Y, Hong Y. *Angew Chem Ed*, 2003, 42, 1516.
- [25] Zhang Y W, Jiang M, Zhao J X, Ren X W, Chen D Y. *Adv Funct Mater*, 2004, 15(4), 695.
- [26] 张学鹭, 龙永福, 谢凯, 安利华. *材料导报*, 2003, 17, 71.
- [27] Jenekhe, Samson A, Chen X L. *Science*, 1999, 283, 5400.
- [28] Duan H W, Chen D Y, Jiang M, Gan W J, Li S J, Wang M, Gong J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 12097.
- [29] Kuang M, Duan H W, Jiang M, Peng H S, Dou H J. *Chem Commun*, 2003, 4, 496.
- [30] Kuang M, Duan H W, Wang J, Jiang M. *J Phys Chem B*, 2004, 108, 16023.
- [31] Meng X W, Qin J, Zhang S, Li B J. *Chem Commun.*, 2010, 46, 643.
- [32] Huang L, Allen E, Tonelli A E. *Polymer*, 1998, 39, 4857.
- [33] Hu Y, Jiang X Q, Ding Y. *Adv Mater*, 2004, 16, 933~937.
- [34] Joseph N J, Lakshmi S, Jayakrishnan A. *J Controlled Release*, 2002, 79, 71.
- [35] Crotts G, Part T G. *J Controlled Release*, 1995, 35, 91.
- [36] Ha W, Meng X W, Li B J, Zhang S. *Soft matter*, 2010, 06, 1405.
- [37] Baumeister E, Klaeger S. *Adv Eng Mater*, 2003, 5, 673.
- [38] Rabiei A, At T O'Neill. *Mater Sci Eng*, 2005, 404, 159.
- [39] Lim T J, Smith B, McDowell D L. *Acta Materialia*, 2002, 50, 2867.
- [40] 蒋晓军, 黄长庚, 叶宏, 连长春. *涂料工业*, 2006, 36, 8.
- [41] 林晓丹, 李德强. *涂料工业*, 2004, 34, 55.
- [42] Kim S W, Kim M, Lee W Y. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 7642.
- [43] 冯艳文, 梁金生, 梁广川, 丁燕, 王静, 金宗哲. *人工晶体学报*, 2003, 32, 569.
- [44] Huang J X, Xie Y, Li B. *Adv Mater*, 2000, 12, 808.
- [45] Ba o J, Liang Y, Xu Z. *Adv Mater*, 2003, 15, 1832.
- [46] Liu S Y, Weaver J V M, Save M, Armes S P. *Langmuir*, 2002, 18, 8350.
- [47] Bagheri R, Pearson R. *Polymer*, 1995, 36, 4883.

Progress of Polymer Hollow Microspheres

MENG Xian-wei, CHENG Cong, DONG Zhen-qiang, FAN Min-min, ZHANG Sheng

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University) Polymer Research Institute
of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Due to their special physical and chemical properties and extensive potential applications, polymer hollow microspheres have drawn more and more attention in recent years. This paper reviewed the progress of the preparation methods of the polymer hollow microspheres, including template methods, emulsion polymerization, and self-assembly methods. The application of hollow microspheres in medical fields were also discussed.

Key words: Polymer hollow microspheres; Preparation methods; Application