

中空微球及其制备方法

邓 伟, 官理想, 程冠之, 阚成友*

(清华大学化学工程系 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

摘要:中空微球具有低密度、高比表面积且可以容纳客体分子等特点, 在众多领域受到广泛关注。本文对聚合物中空微球、无机中空微球、聚合物/无机复合中空微球的制备方法进行了综述, 并介绍了一种在使用过程中形成中空结构的可膨胀微球。

关键词:中空微球; 聚合物/无机复合微球; 可膨胀微球; 制备方法

具有特殊结构和特殊形貌的微球材料近年来备受人们关注。相比于实心微球材料, 中空微球由于内部具有空腔结构而表现出低密度、高比表面积且可以容纳客体分子等特点, 因此在涂料、电子、催化、分离、生物医药等众多领域有着广阔的应用前景^[1~5]。随着中空微球的特殊功能逐渐为人们所认识, 对其制备方法的研究也日益深入。目前, 制备中空微球的方法主要有乳液法、悬浮法、溶胀法、模板法、自组合法、沉积法等^[1, 6~9]。不同的制备方法对应于不同材料、不同结构和不同尺度的中空微球。许多材料如有机高分子材料、无机材料、聚合物/无机复合材料都可以用来制备中空微球。另外, 可膨胀微球是一种在使用过程中产生中空结构的聚合物微球, 本文主要综述了以上几种中空微球的制备方法和研究现状。

1 聚合物中空微球

聚合物中空微球是近 30 年来微球领域的研究热点之一。聚合物中空微球的聚合物层和内部空腔中的空气存在着折光指数差, 因而具备良好的光散射性能, 可用作优质的遮盖剂, 广泛地应用于涂料、造纸、化妆品等领域^[1]。另外, 将一些小分子或功能化合物包埋在聚合物中空微球内部, 可以实现药物控释、进行基因治疗等。其制备方法大致可分为两类: 一是先制备核壳结构微球, 再移除核得到聚合物中空微球, 如渗透溶胀法、模板法、自组合法等; 二是通过原位聚合直接实现聚合物对气体、水或烃的包覆, 如乳液聚合、悬浮聚合和种子溶胀法等。

渗透溶胀法最早由 Rohm & Haas 公司提出, 是目前最成熟的制备亚微米级聚合物中空微球的方法, 已形成 ROPAQUE™ 系列商业化产品。Kowalski 等^[10]最初使用渗透溶胀法制备出了聚合物中空微球, 其过程如图 1 所示。首先通过种子乳液聚合法制得核中含羧基的核壳结构聚合物乳胶粒, 然后在高于壳聚合物玻璃化温度的条件下用碱对乳胶粒进行溶胀, 水分挥发后即可得到聚合物中空微球。根据所用单体、渗透溶胀条件、以及制备工艺的不同, 渗透溶胀法制备中空聚合物微球可以有很多变化, 但由于其巨大的商业价值, 相关的专利报道较多^[11~15], 系统研究的文章则较少。Pavlyuchenko 等^[16]采用类似方法, 首先合成出聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸-二甲基丙烯酸乙二醇酯)/聚(苯乙烯-丙烯腈-二乙烯基苯)核壳乳液, 然后通过碱溶胀法制得聚合物中空微球, 并研究了核/壳比、碱的种类、pH 值、以及羧基的中和程度对聚合物中空微球形貌的影响。Okubo 等则在渗透溶胀法的基础上, 通过碱/酸分步处理法(stepwise alkali/acid method)和碱/冷却法(alkali/cooling method)制备出了聚合物中空乳胶粒, 并系统研究了各种因素对乳胶粒最终形貌的影响^[17, 18]。近几年, 我们对溶胀法制备聚合物多孔和中空微球进行了系统研究^[19~21]。采用碱/酸分步处理法对无皂聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸)(P(MMA-EA-MAA))乳胶粒进行后处理, 得到了内部含空腔的乳胶粒; 将顺序无皂/有皂乳液聚合和碱/

作者简介:邓伟(1980—), 女, 黑龙江大庆人, 博士研究生, 研究方向为功能和精细高分子;

* 通讯联系人, Tel: +86-01-62773456; E-mail: kancy@tsinghua.edu.cn.

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

酸分步处理相结合,制备了聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))聚合物中空乳胶粒,考察了乳化剂和不饱和酸单体用量对最终微球形貌的影响;另外,引入中间过渡层,制备了极性梯度的内亲水外亲油的多层聚合物核壳微球,并且通过改变后处理条件,实现了对微球从核/壳到多孔,中空及“碗形”形貌的控制。



图1 渗透溶胀法示意图(碱溶胀)

Figure 1 Schematic of osmotic swelling method (alkali swelling method)

模板法也是制备聚合物中空微球的重要方法之一,以表面性质及尺寸适宜的微球为模板,通过静电吸附、氢键、共价键等方法在模板表面包覆聚合物层,再通过煅烧、溶解、清洗等方法将模板除去即可得到聚合物中空微球。最初,Sukhorukov等^[22]以三聚氰胺-甲醛树脂(MF)微球为模板,交替吸附带负电荷的聚苯乙烯磺酸(PSS)和带正电荷的聚烯丙基胺盐酸盐(PAH),再用酸液将MF溶出即得到以聚电解质为壳的聚合物中空微球。随后,Caruso课题组以带电荷的胶体粒子、无机粒子为模板,结合层层自组装法制备出了多种聚合物空心微球^[23, 24]。Marinakos等^[25]则利用多孔 Al_2O_3 膜通过真空过滤的方式将金粒子捕获并一维排列在孔内,接着在其外层通过聚合包覆聚吡咯(Ppy)和聚N-甲基吡咯(Pnmp)粒子,然后用亚铁氰化钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)和KCN混合液将金蚀刻,制备了导电的聚合物中空微球,并且就小分子蒽醌和过氧化物酶在其中的扩散进行了研究。葛学武等^[26]考虑到非离子乳化剂会在其浊点产生相分离,尝试以非离子和阴离子混合乳化剂形成的囊泡为模板,制备出了PSt中空微球。 SiO_2 粒子是较常用的无机模板,Fukuda等^[27]通过在 SiO_2 模板表面引发原子转移自由基聚合(ATRP)制备了聚3-乙基-3-(甲基丙烯酸酯氧)甲基氧杂环丁烷-聚甲基丙烯酸甲酯(PEMO-PMMA)中空微球,这种受控活性聚合可以准确地调整聚合物壳层的厚度和规整度。徐坚等^[28]通过紫外吸收的增加和红外羟基伸缩峰向低波数的位移,证实了聚吡啶(PVP)和间甲酚醛树脂(MPR)之间是靠氢键作用交替包覆在PSt或 SiO_2 模板表面,另外用氢氟酸将作为模板的 SiO_2 蚀刻后即得到PVP-MPR中空微球。

两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中可以自组装成球状或囊泡状胶束,将壳交联使胶束形状固定下来,然后将核聚合物降解,也可以得到聚合物中空微球(见图2)。Wooley课题组开展了含聚丙烯酸(PAA)的嵌段共聚物的研究,发现PI-*b*-PAA和PCL-*b*-PAA(PI:聚异戊二烯,PCL:聚 ϵ -己内酯)共聚物在水中都能组装成以PAA为壳、PI或PCL为核的胶束,通过外加交联剂 α , ω -二氨基-聚乙二醇先将壳层交联,然后用臭氧降解掉核,得到了中空聚丙烯酰胺微球^[29]。刘国军等^[30]则较多地研究了含聚甲基丙烯酸-2-肉桂酸乙酯(PCEMA)的嵌段共聚物的自组装行为,发现不需要外加交联剂,紫外光照即可引发PCEMA的自交联反应。

江明等^[31]则报道了形成非共价键胶束(NCCM)的新方法,即胶束的形成、稳定是基于均聚物间的氢键或 π - π 堆积作用,而不必依赖于嵌段共聚物的自组装行为。在非选择性溶剂中,顶点含羧基的树枝状聚合物和聚4-乙烯基吡啶(P4VP)可以在氢键和 π - π 堆积作用下自组装成亚微米级囊泡胶束,通过加入1,4-二溴丁烷交联P4VP,稳定囊泡胶束形貌,此外他们还考察了树枝状聚合物的代数以及树枝状聚合物和P4VP用量比对中空微球大小及壁厚的影响。

在以核壳结构微球、胶束为前提制备聚合物中空微球的方法中,必须通过移除核获得中空结构,而这一过程极易造成聚合物中空微球的塌陷、变形、甚至破裂。通过乳液聚合或悬浮聚合法直接将气体、水或烃包覆在聚合物微球内部,则可以避免上述问题。McDonald等^[32]报道了一种制备聚合物中空乳胶粒的非溶剂封装法,制备过程中利用烃类溶剂对单体和聚合物溶解能力的不同而产生相分离,在界面处形成低聚物层,再通过补加单体和交联剂,使其在低聚物层所在的位置发生聚合反应形成壳层,达到对非溶剂烃的包覆。Tiarks等^[33]则直接将MMA或St和非溶剂十六烷(HD)混合,在水中超声乳化成微乳液,然后引发聚合,最后除去非溶剂烃得到了纳米尺寸的PMMA、PSt中空微球。悬浮聚合法是制备微米级聚

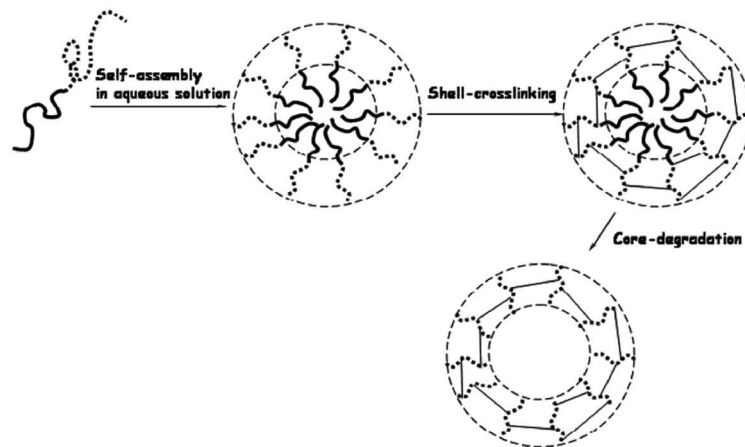


图 2 嵌段共聚物自组制备聚合物中空微球示意图

Figure 2 Schematic of preparation of hollow polymer microspheres via the self-assembly of block copolymers

合物微球的传统方法,若在反应体系中加入适当的溶剂则可制备微米级聚合物中空微球。刘宗惠等^[34]以聚乙烯醇为分散剂、石油醚为溶剂,一缩二乙二醇二丙烯酸酯(DEGDA)为交联剂,通过悬浮聚合法制得具有中空结构的微米级 P(St-DEGDA)微球。

种子溶胀法是指通过引发溶胀在种子微球内的单体进行聚合从而制备聚合物中空微球的方法。该方法首先通过分散聚合或乳液聚合法制得具有线性结构的单分散种子微球,然后将单体(多为交联单体)、引发剂和溶剂加入到种子体系中,使种子充分溶胀后升温并引发聚合。Okubo 等^[35, 36]通过改变种子聚合物的组成和用量、分子量、溶剂极性、溶胀方法(如采用动态溶胀法(DSM))等,制备了一系列粒径在 5~20 μm 的聚合物多孔和中空微球。马光辉等^[37, 38]则先利用多孔玻璃膜(SPG)将单体、引发剂、溶剂的混合液形成单分散液滴,再引发聚合制备了多分散系数小于 0.1 的微米级聚合物中空微球,此外他们还将水包油包水(W/O/W)乳化体系和悬浮聚合结合,制备的聚合物中空微球直径达数十微米。

2 无机中空微球

聚合物/无机复合微球常常作为制备无机中空微球的前体,利用溶剂溶解或高温煅烧的方法将聚合物/无机复合微球中的聚合物除去即可获得无机中空微球,因此这里主要讨论聚合物/无机复合微球的制备方法。目前,聚合物/无机复合微球的制备方法主要有两类:一是通过前驱体在聚合物微球表面发生化学或沉积反应,形成无机包覆层,如溶胶-凝胶法、原位沉积法、超声化学法、水/醇热法等;二是以无机纳米粒子或溶胶为原料直接制备聚合物/无机复合微球,如层层组装法(LBL 法)、Pickering 乳液聚合法等。

溶胶-凝胶法是利用前驱体在一定介质和催化剂条件下进行水解和缩合反应,在聚合物微球表面形成相应的无机物层的方法。Imhof^[39]以带正电的 PS_t 粒子为模板,通过前驱体四异丙基钛在醇水混合溶液中的水解与缩合反应制得了厚度均匀和表面光滑的 PS_t/TiO₂ 核壳粒子,无机层厚度可以从几纳米至 50nm,然后用溶解或煅烧法除去 PS_t 模板可以得到空心的 TiO₂ 纳米微球。类似的,何俊辉等^[40]则通过四丁氧基钛在乙醇/乙腈(3:1, v/v)混合液中的反应制得复合微球,经煅烧得到微米级 TiO₂ 中空微球。Yoon 等^[41]在粒径 330~500nm 的 PS_t 微球表面吸附十六烷基三甲基氯化铵(CTACl)形成反胶束,然后加入前驱体四乙氧基硅烷(TEOS),获得聚合物/无机复合微球,进一步煅烧得到中空的 SiO₂ 微球,其制备过程如图 3 所示。由于体系中存在 CTACl 胶束,因此能在 SiO₂ 壳层中构建出封闭的孔结构。陈铁红等^[42]则直接以阴离子乳化剂为模板,加入 TEOS 和 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷制备出了含有介孔 SiO₂ 中空微球。Bourgeat-Lam 课题组在这方面做了大量的工作^[43, 44],例如,当苯乙烯乳液聚合体系的单体转化率达到 80%左右时,向体系中滴加 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷,使其和体系中剩余的苯乙烯

进行共聚,并在 PSt 微球表面形成一层带有硅醇基的壳层。然后再加入 TEOS,在常温下反应即可得到 PSt/SiO₂ 复合微球。同样,除掉 PSt 核即可得到中空 SiO₂ 微球。

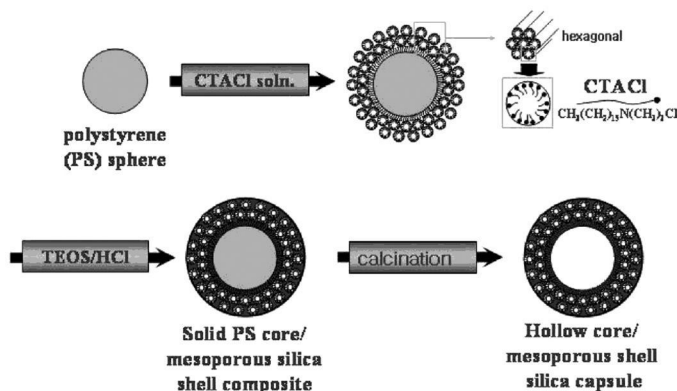


图3 溶胶-凝胶法制备含有介孔的 SiO₂ 中空微球

Figure 3 Preparation of hollow silica microspheres with mesoporous structure *via* sol-gel method

另外,也可以采用其它前驱体通过原位沉积法制备聚合物/无机复合微球,如 H₂SO₄、AgNO₃、PdCl₂ 等可以通过氧化-还原反应在聚合物微球表面形成相应的金属层^[45, 46]。Mann 等^[47]将碳酸钠、氯化钙和聚苯乙烯磺酸钠溶液混合均匀,并静置在 70℃ 的烘箱中反应 24h,得到了如图 4 所示的 CaCO₃ 中空微球。类似的,向聚合物和氢氧化钙的混合液中通入二氧化碳也可以得到聚合物/碳酸钙复合微球^[48]。

LBL 法的基本原理是通过异种电荷之间的相互吸引,在带电物质表面交替沉积带有相反电荷的物质,实现层层自组装的方法。Caruso^[49]首先在带负电荷的 PSt 微球表面均匀地吸附三层正负电荷交替的物质(聚二甲基二烯丙基氯化铵/二氧化硅/聚二甲基二烯丙基氯化铵)(PDADMAC/SiO₂/PDADMAC),然后按照图 5 重复操作,最终吸附了四层硅胶颗粒。电镜和粒径分析结果表明,每吸附一层硅胶颗粒后,复合微球直径的增加值约为硅胶颗粒直径的两倍,表明硅胶颗粒在 PSt 微球的表面进行了单层吸附。采用 LBL 法,Caruso 还在 PSt 微球的表面包覆了其它无机粒子^[23],如 Fe₃O₄、TiO₂、粘土、纳米金粒子、纳米银粒子等,并对影响包覆层均匀性与厚度的因素进行了研究与优化。

早在 20 世纪初,Pickering 就认识到微细固体颗粒可以作为乳化剂。所谓的 Pickering 乳化剂,就是指能代替传统乳化剂的固体颗粒,它们可以吸附在分散相液滴表面,阻止了液滴之间的聚集,从而制得稳定的油/水分散液。Pickering 乳化剂的种类很多,包括硅胶^[50]、顺磁性羰基铁颗粒^[51]、pH 敏感型 Pickering 乳化剂^[52]等。Bon 等^[53]研究了以粘土 Laponite 为 Pickering 乳化剂通过细乳液聚合制备 Laponite-PSt 复合乳液的方法,并发现所得 Laponite-PSt 颗粒可以再作为 Pickering 乳化剂来乳化十六烷和聚二乙氧基硅烷,由于聚二乙氧基硅烷接触到油水界面后会发生水解与缩合反应,因此可以形成内部含有十六烷,外表面覆盖着 Laponite-PSt 微球颗粒的微米级 SiO₂ 微球,煅烧除去有机相后可以得到微米级无机中空微球^[54]。

3 聚合物/无机复合中空微球

上述制备聚合物/无机复合微球的最终目的大多是为了制备无机中空微球,其中的聚合物微球模板

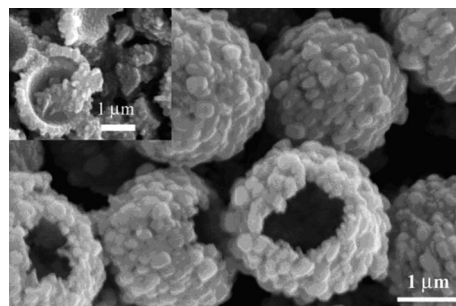
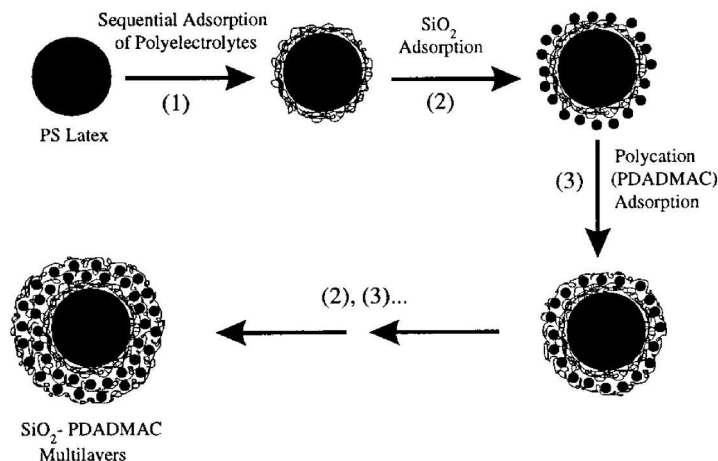


图4 原位沉积法制备的 CaCO₃ 中空微球的扫描电镜照片

Figure 4 SEM photo of hollow calcium carbonate microspheres prepared *via in-situ* precipitation method

图 5 LBL 法在 PS_t 微球表面包覆多层 SiO₂ 粒子Figure 5 Schematic of the adsorption of multilayer silica particles on the polystyrene microspheres *via* LBL method

一般都是实心的,鲜有将中空结构和聚合物/无机复合微球结合制备聚合物/无机复合中空微球的报道。据目前所知,仅杨振忠课题组在这方面做过一些有益的探讨^[55~57]。其基本原理如图 6 所示,以聚合物中空微球为模板,通过对模板表面进行磺酸化修饰后吸附无机物前体,然后制备出复合微球,通过该复合微球进一步制备出中空无机微球,其中无机层包括 SiO₂、TiO₂、磁性 Fe₃O₄ 和金属 Pd。

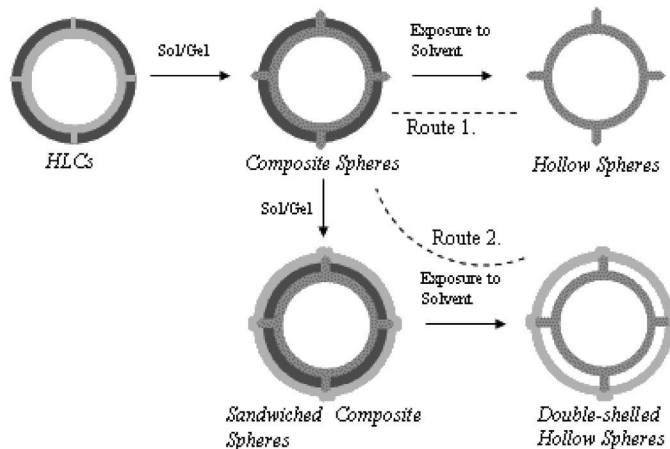


图 6 以聚合物中空微球为模板制备中空无机微球示意图

Figure 6 Schematic of the preparation of hollow inorganic microspheres with hollow polymer microspheres as templates

在这种方法中,聚合物微球作为模板起到非常关键的作用。中空模板的组成主要为线性 PS_t,且在模板壳层上需要有纳米通道(如 Rohm & Haas 生产的 OP-96 产品),无机前驱体由通道进入聚合物中空微球内部,通过溶胶-凝胶过程沉积在聚合物中空微球内表面,得到无机/聚合物复合中空微球,用溶剂将模板聚合物溶解,就可以得到无机中空微球。由于模板聚合物在无机中空球的外侧,在除去聚合物时不会引起无机中空微球内部渗透压的变化,所以通常不会影响无机微球的形貌和结构。继续采用溶胶-凝胶的方法,可以在无机/聚合物复合中空微球的外表面再构建无机物层,得到一种三明治结构的无机/聚合物/无机复合中空微球,再通过溶剂除掉模板聚合物,就可以得到双层无机中空微球。采用中空微球作为模板制备聚合物/无机复合结构材料、双层无机中空微球,是一种构思巧妙、新颖的方法。但这种方法也存在着中空微球易塌陷、制备过程中固含量低等不足,这些因素将限制其在工业上的广泛应用。

4 可膨胀聚合物微球

可膨胀微球(expandable microspheres)是一种微小的球状塑料颗粒,是由热塑性聚合物的壳层和它包裹着的液体(起泡剂)组成(见图7)。当加热到一定温度时,壳体软化,壳体内液体气化膨胀,微球体积迅速增大。这种球膨胀前的粒径一般为几个或几十个微米,膨胀后体积增加至20~50倍,密度则从膨胀前的约 $400\sim 1200\text{kg/m}^3$ 降低至 $20\sim 30\text{kg/m}^3$,这种兼备可膨胀及膨胀后低密度特性的微球,在发泡剂、轻质填料、改性剂方面被广泛应用^[58~60]。

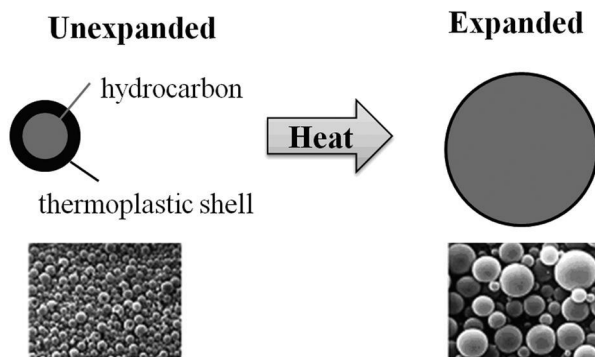


图7 可膨胀聚合物微球的膨胀示意图

Figure 7 Schematic of the expansion of the expandable polymer microspheres

可膨胀聚合物微球的研究最早见于道化学公司1971年的专利,Donald等^[61]将水相和油相混合,高速搅拌得到稳定的悬浮液,然后利用悬浮聚合法制备了一系列粒径为 $20\mu\text{m}$ 左右的可膨胀微球。Oishi等详细研究了交联密度与微球膨胀性能的关系、以及单体的化学结构对可膨胀微球耐热性的影响^[62~64],结果表明,含腈基的单体对制备膨胀性能较好、抗溶剂的可膨胀微球是不可或缺的。除传统悬浮聚合法制备可膨胀微球外,Ohshima等^[65]采用热致相分离的方法制备了小粒径($0.7\sim 2\mu\text{m}$)的聚甲基丙烯腈可膨胀微球。

可膨胀微球的商品化生产在我国目前还是空白,对其研究也很少。现已商品化的可膨胀微球有两种,分别为Akzo Nobel公司的EXPANCEL®系列和Sekisui化学公司的ADVANCELL®^{EM}系列。EXPANCEL®系列的聚合物外壳为偏二氯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的共聚物,起泡剂为异丁烷或异戊烷,膨胀前微球粒径约为 $6\sim 40\mu\text{m}$,膨胀后粒径达到 $20\sim 150\mu\text{m}$,密度在 30g/L 左右,主要用于油墨印刷、造纸、纺织品、聚氨酯等。ADVANCELL®^{EM}系列的聚合物外壳主要为丙烯腈类共聚物,起泡剂为低沸点烃类,主要应用于PVC、橡胶、硅树脂以及特殊油墨印刷等。

5 结束语

作为新型功能材料,中空微球正越来越受到人们的关注,并已成为材料领域研究与开发的热点。目前中空微球材料仍存在着制备过程繁琐,空心尺寸不易控制,难以工业化生产等问题,因此需要对如何精确控制中空微球尺寸和形貌等问题进行更加深入系统的研究。同时,从“粒子设计”的角度对中空微球的组成和结构进行调控和剪裁,将不同材料和中空结构结合,发现中空微球材料更多的优异性能、开拓新的应用领域,将是具有挑战性的前沿课题。

参考文献:

- [1] McDonald C J, Devon M. Adv Colloid Interface Sci, 2002, 99, 181.
- [2] Li G L, Yang X Y, Wang B, Wang J Y, Yang X L. Polymer, 2008, 49, 3436.
- [3] Dai Z H, Zhang J, Bao J C, Huang X H, Mo X Y. J Mater Chem, 2007, 17, 1087.
- [4] 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.

- [5] Zhu H T, Wang J X, Xu G Y. *Cryst Growth Des*, 2009, 9; 633.
- [6] 梁志武, 郝广杰, 申小义, 郭天瑛, 宋谋道, 张邦华. *高分子通报*, 2003, 5; 36.
- [7] 马光辉, 苏志国. *高分子微球材料*. 北京: 化学工业出版社, 2005, 177.
- [8] Caruso F. *Adv Mater*, 2001, 13; 11.
- [9] Yang J, Lind J U, Trogler W C. *Chem Mater*, 2008, 20; 2875.
- [10] Kowalski A, Vogel M, Blankenshi R M. EP 22633, 1981-01-21.
- [11] Kowalski A, Vogel M. USP 4469825, 1984-09-04.
- [12] Vogel M, Kowalski A, Scott J D. EP 267726, 1988-05-18.
- [13] Choi S B, Jang T H, Yoo J N, Lee C H. WO 9511265, 1995-04-27.
- [14] Blankenship R M, Bardman J K. EP 915108, 1999-05-12.
- [15] Arai K, Kusunoki K. JP 2009144029, 2009-07-02.
- [16] Pavlyuchenko V N, Sorochinskaya O V, Ivanchev S S, Klubin V V, Kreichman G S, Budtov V P, Skrifvars M, Halme E, Koskinen J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39; 1435.
- [17] Okubo M, Ito A, Hashiba A. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274; 428.
- [18] Okubo M, Mori H. *Colloid Polym Sci*, 1997, 275; 634.
- [19] Kang K, Kan C Y, Du Y, Liu D S. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 297; 505.
- [20] Deng W, Li R L, Zhang M J, Gong L X, Kan C Y. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 349; 122.
- [21] Deng W, Wang M Y, Chen G, Kan C Y. *Eur Polym J*, 2010, 46; 1210.
- [22] Sukhorukov G B, Donath E, Davis S, Lichtenfeld H, Caruso F, Popov V I, Mohwald H. *Polym Adv Technol*, 1998, 9; 759.
- [23] Johnston A P R, Cortez C, Angelatos A S, Caruso F. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2006, 11; 203.
- [24] Wang Y J, Angelatos A S, Caruso F. *Chem Mater*, 2008, 20; 848.
- [25] Marinakos S M, Shultz D A, Feldheim D L. *Adv Mater*, 1999, 11; 34.
- [26] Song L Y, Ge X W, Wang M Z, Zhang Z C, Li S C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44; 2533.
- [27] Morinaga T, Ohkura M, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. *Macromolecules*, 2007, 40; 1159.
- [28] Zhang Y J, Guan Y, Yang S G, Xu J, Han C C. *Adv Mater*, 2003, 15; 832.
- [29] Wooley K L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38; 1397.
- [30] Zheng R H, Liu G J. *Macromolecules*, 2007, 40; 5116-5121.
- [31] Xie D, Jiang M, Zhang G Z, Chen D Y. *Chem Eur J*, 2007, 13; 3346-3353.
- [32] McDonald C J, Bouck K J, Chaput A B, Stevens C J. *Macromolecules*, 2000, 33; 1593.
- [33] Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. *Langmuir*, 2001, 17; 908.
- [34] Liu Q, Huang C, Luo S, Liu Z H, Liu B L. *Polymer*, 2007, 48; 1567.
- [35] Okubo M, Konishi Y, Minami H. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278; 659.
- [36] Okubo M, Konishi Y, Inohara T, Minami H. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86; 1087.
- [37] Ma G H, Su Z G, Omi S, Sundberg D, Stubbs J. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 266; 282.
- [38] Gao F, Su Z G, Wang P, Ma G H. *Langmuir*, 2009, 25; 3832.
- [39] Imhof A. *Langmuir*, 2001, 17; 3579.
- [40] Du X, He J H. *Mater Res Bull*, 2009, 44; 1238.
- [41] Yoon S B, Kim J Y, Kim J H, Park S G, Kim J Y, Lee C W, Yu J S. *Curr Appl Phys*, 2006, 6; 1059.
- [42] Wang J G, Li F, Zhou H J, Sun P C, Ding D T, Cheng T H. *Chem Mater*, 2009, 21; 612.
- [43] Bourgeat-Lami E, Negrete-Herrera N, Putaux J L, Perro A, Reculosa S, Ravaine S, Dugurt E. *Macromol Symp*, 2007, 248; 213.
- [44] Tissot I, Reymond J P, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. *Chem Mater*, 2002, 14; 1325.
- [45] Sun Y, Mayers B, Xia Y. *Adv Mater*, 2003, 15; 641.
- [46] Wang L, Chen D. *Mater Lett*, 2007, 61; 2113.
- [47] Yu J G, Guo H T, Davis S A, Mann S. *Adv Funct Mater*, 2006, 16; 2035.
- [48] Dupuls D, Labarre D, Mur G. USP 6093487, 2000-07-25.
- [49] Caruso F, Lichtenfeld H, Giersig M, Mohwald H. *J Am Chem Soc*, 1998, 120; 8523.
- [50] Percy M J, Armes S P. *Langmuir*, 2002, 18; 4562.
- [51] Melle S, Lask M, Fuller G G. *Langmuir*, 2005, 21; 2158.
- [52] Fujii S, Read E S, Binks B P, Armes S P. *Adv Mater*, 2005, 17; 1014.
- [53] Cauvin S, Colver P J, Bon S A F. *Macromolecules*, 2005, 38; 7887.
- [54] Bon S A F, Chen T. *Langmuir*, 2007, 23; 9527.
- [55] Yang M, Ma J, Zhang C L, Yang Z Z, Liu Y F. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44; 6727.

- [56] Xu H F, Wei W, Zhang C G, Ding S J, Qu X Z, Liu J G, Lu Y F, Yang Z Z. Chem Asian J, 2007, 2; 828.
- [57] Ding S J, Wei W, Yang Z Z. Polymer, 2009, 50; 1609.
- [58] Toshiaki M, Ichiro T, Kenichi K, Katsushi M, Takeshi I, Takeyoshi F, Takayuki A, Satoshi K. WO 2007058379, 2007-05-24.
- [59] Magnus J, Ove N. WO 2010072663, 2010-07-01.
- [60] Aglan H, Shebl S, Morsy M, Calhoun M, Harding H, Ahmad M. Constr Build Mater, 2009, 23; 2856.
- [61] Donald S, Morehouse J R, Roland J. USP 3615972, 1971-10-26.
- [62] Kawaguchi Y, Oishi T. J Appl Polym Sci, 2004, 93; 505.
- [63] Kawaguchi Y, Itamura Y, Onimura K, Oishi T. J Appl Polym Sci, 2005, 96; 1306.
- [64] Jonsson M, Nordin O, Malmström E, Hammer C. Polymer, 2006, 47; 3315.
- [65] Ogawa H, Ito A, Taki K, Ohshima M. J Appl Polym Sci, 2007, 106; 2825.

Hollow Microsphere and their Preparation Techniques

DENG Wei, GONG Li-xiang, CHEN Guan-zhi, KAN Cheng-you

(Department of Chemical Engineering and Key Laboratory of Advanced Materials of
Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Hollow microspheres have been intensively attractive in many fields due to their specialties of low density, high specific surface area and capacity of accommodating object molecular. This review focused on the preparation techniques of hollow microspheres prepared with different materials including polymer, inorganic and polymeric/inorganic composite materials. In addition, thermo-expandable microspheres which form hollow structure in the process of application were introduced.

Key words: Hollow microsphere; Polymeric/inorganic composite particle; Expandable microsphere; Preparation