

聚苯乙烯核壳型微球的研究进展

王园园 曾丹林* 沈康文

(武汉科技大学化学与化工学院,湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室,武汉 430081)

摘 要 主要综述了聚苯乙烯复合微球的制备方法,主要包括化学沉积法、逐层自组合法、溶胶-凝胶法以及种子乳液聚合法,详细介绍了聚苯乙烯核壳型微球在催化、复合材料及生物医药领域的应用,并展望了聚苯乙烯复合微球的发展前景。

关键词 聚苯乙烯,核壳型微球,化学沉积法

Research progress of core-shell microsphere based polystyrene

Wang Yuanyuan Zeng Danlin Shen Kangwen

(School of Chemistry and Chemical Engineering and Technology, Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The preparation of core-shell composite microspheres based on polystyrene were reviewed. The chemical deposition method, layer-by-layer assembly method, sol-gel method and seeded polymerization method were mainly summarized. The application of microspheres in the fields of catalysis, composite materials and biomedicine was introduced. The development prospects were also prospected.

Key words polystyrene, core-shell microsphere, chemical deposition method

近年来,由聚合物核芯和有机或无机壳层组成的核壳型复合微球受到越来越广泛的关注^[1]。聚苯乙烯(PS)微球由苯乙烯单体聚合而成,具有表面反应能力好、耐腐蚀、不易变形等诸多优点,因而被广泛用于核壳型微球核芯材料的制备^[2]。PS 基核壳型微球既具有 PS 微球的优点,同时壳层粒子也能赋予微球光、电、磁和催化等功能,在催化、生物医药、材料等领域有较好的应用前景^[3]。笔者综述了 PS 基复合微球的制备方法及应用,并展望了其发展前景。

1 PS 基核壳型微球的制备方法

制备核壳型微球的方法有很多,根据所制备的核壳型微球的结构和组成,采取不同的制备工艺,以达到制备出高性能、多功能化的核壳型复合微球的目的。目前制备 PS 基核壳型微球常用的方法主要有化学沉积法、逐层自组合法、溶胶-凝胶法和种子乳液聚合法等。

1.1 化学沉积法

化学沉积法是一种利用化学反应将壳层粒子沉积在基体表面的方法^[4]。化学沉积常用的化学反应有氧化还原反应和水解反应。氧化还原反应通常用于包覆金属壳层,又被称为化学镀法^[5]。水解反应通常适用于以 TiO_2 、 SiO_2 等为壳层的核壳型微球的制备。使用化学沉积法,首先要对 PS 模板进行表面修饰,然后将模板分散在溶剂中,通过控制反应条件,使壳层前驱物缓慢发生化学反应,逐渐吸附、沉积在 PS 微球表面,制成核壳型微球。化学沉积法的实验装置简单,反应条件容易控制,可以用于制备多壳层的核壳微球。该方法的缺点是在包覆较大微球时,会出现包覆速率慢、包覆不均匀等问题。

Ma 等^[6]改进了化学镀法,合成 PS/Ag 复合微球。这种合成方法先对 PS 微球进行了一系列的预处理,包括粗化、敏化和活化。PS 微球表面经过纳米级 Sn^{2+} 、Pt 胶体的修饰,不易发生物质团聚现象,所制备的微球银壳层厚度更加均匀,导电和催化性

基金项目:国家自然科学基金(21473126)

作者简介:王园园(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为清洁能源化工。

联系人:曾丹林(1977-),男,博士,教授,主要研究方向为清洁能源化工。

能更加优良。阴育新等^[7]利用水解反应制备了 PS/SiO₂ 核壳型复合微球,并且探究了硅烷偶联剂 MPS 及引发剂(过硫酸钾 KPS)对 PS 微球表面电荷及表面官能团浓度的影响, ζ 电位及红外吸收光谱(FT-IR)分析表明,KPS 的加入能够促进 PS 微球与 MPS 的聚合,有效增加微球表面 Si—OH 的量,实现正硅酸乙酯(TEOS)在 PS 微球表面的均匀包裹。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将壳层原料分散在溶剂中,再加入聚合物模板混合均匀,使壳层原料和溶剂在模板表面发生水解、缩聚反应形成溶胶,进而生成具有一定空间结构的凝胶,最后经过干燥、烧结固化等步骤就制备出核壳型微球^[8]。溶胶-凝胶是一种条件温和的材料制备方法,反应物经过溶液、溶胶、凝胶、固化等反应步骤,可以均匀定量地掺入一些微量元素,实现分子水平上的掺杂。该方法的特点过程易控制,产物分散性好,颗粒均一,适用于以氧化物为壳层的核壳型材料的制备。

Cheng 等^[9]先采用电泳沉积法在不锈钢板上制备了 PS 有序模板,然后将 SiO₂ 溶胶沉积到紧密堆积的 PS 胶晶中,最后在 500℃ 下煅烧 2h,去除 PS 模板,将 SiO₂ 凝胶烧结成固体 SiO₂ 骨架,制成了有序大孔 SiO₂ 材料。杨振忠等^[10]改进了 PS 模板的制备工艺,直接将 PS 微球种子乳液自然干燥,得到 PS 有序模板,使用正硅酸乙酯(TEOS)、四氢呋喃、水和盐酸配制成硅溶胶,再经过萃取浓缩得到硅凝胶,最后将 PS 有序模板完全侵入硅凝胶中,在一定条件下固化后得到 PS/SiO₂ 杂化材料,煅烧后得到有序双孔 SiO₂ 材料。经扫描电镜、透射电镜图片证实了大孔和介孔的存在,并且两种孔排列有序,尺寸均一,相互贯通。

1.3 逐层自组装法

逐层自组装法是 19 世纪发展起来的一种用于表面修饰的简易方法^[11],该方法利用基体表面的聚电解质与壳层粒子之间的相互作用力(如静电作用、范德华力、氢键、共价键等)将壳层粒子层层交替地沉积在带电荷的微球表面,制成核壳型复合微球。使用该方法时,首先要在 PS 微球表面吸附一层聚电解质,然后通过相互作用力驱使各种粒子(如 SiO₂、TiO₂、Au 和 CdS 等)^[12-15]自发地缔结在 PS 微球表面,形成结构完整的核壳型微球。逐层自组装法具有操作简单、壳层厚度可控等优点,可以用于包覆直径较大的微球以及多壳层核壳型复合微球的

制备。但是与其他方法相比,该方法耗时长,而且产品稳定性较差。

Zhang 等^[16]采用逐层自组装法,在室温下制备了以 PS 为核,介孔 SiO₂ 为壳层的核壳型微球。他们先采用溶胶-凝胶法合成了直径小于 100nm 的不规则球形介孔 SiO₂ 纳米粒子,然后通过静电吸附实现介孔 SiO₂ 纳米粒子在 PS 微球表面的沉积。宋秀芹等^[17]先在 PS 球表面组装上一层表面活性剂单分子膜,将 TiCl₄ 加入盐酸溶液中并超声处理后,制得淡黄色 TiO₂ 溶胶,利用 TiO₂ 溶胶颗粒与表面活性剂单分子膜之间的静电作用,制备了纳米结构 PS/TiO₂ 复合微球。杜鑫等^[18]在 PS 微球表面上包覆聚苯乙烯磺酸钠(PSS)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)两种聚电解质,然后通过逐层自组装技术,将 MCM-41 介孔 SiO₂ 纳米粒子组装到 PS 微球表面。所制备的这种复合微球在构建亲疏水薄膜和催化剂载体方面具有广阔的应用前景。

1.4 种子乳液聚合法

种子乳液聚合法是制备核壳型微球的典型方法,其制备方法与传统乳液聚合类似^[19]。按照壳层单体的加入方式,种子乳液聚合法可以分为连续法、半连续法、间歇法和溶胀法^[20]。间歇法是按照配方一次性将壳层单体、种子乳液、水、引发剂和乳化剂加入反应器中,然后升至一定温度下发生聚合。溶胀法是使壳层单体在种子乳液中溶胀一段时间后,再升温至反应温度进行聚合。连续法是将壳层单体和引发剂连续地滴加到种子乳液中进行聚合。半连续法是将壳层单体以一定速度滴加到反应器中进行聚合。使用种子乳液聚合法时,首先要制备 PS 种子乳液,再加入壳层单体、引发剂和乳化剂等引发反应,使壳层单体在 PS 微球表面交联聚合,生成 PS 基核壳型微球。种子乳液聚合法具有稳定性好、易控制和产品粒径分布窄等优点,但是在种子乳液聚合过程中容易产生新的胶粒,影响了产品的纯度和性能。

张阳等^[21]克服了亲水性较强的单体不易在 PS 微球表面直接聚合形成壳层的问题,合成了以疏水性 PS 为核、亲水性聚丙烯酸(PAA)为壳的 PS/PAA 核壳结构复合微球。其过程是首先采用无皂乳液聚合制备出微米级的 PS 微球,将其作为种子,选用油溶性偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂,丙烯酸(AA)和少量苯乙烯(St)为壳层单体,利用种子乳液聚合法制备出 PS/PAA 微球。陆馨课题组^[22]采用种子乳液聚合法合成了亚微米级 PS/聚硅氧烷核

壳微球,并以此作为光散射剂添加在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中,制备了光散射材料,研究结果表明,核壳粒子可以大幅度提高PMMA的雾度,可作为性能良好的光散射剂使用。

随着对核壳结构形成机理研究的不断深入,PS基核壳型微球的制备工艺日趋完善,根据不同组成和结构,选择不同的制备方法。除以上列举的制备方法外,还有熔融共混法^[23]、微波加热法^[24]和超声化学法^[25]等方法近年来也受到广泛关注。

2 PS复合微球的应用

2.1 催化领域

单一纯物质的催化剂具有易氧化、易团聚和重复利用率低等缺点,将催化剂与PS微球结合制成核壳型复合微球,可以克服传统催化剂的缺点,不仅提高了催化剂的韧性、耐腐蚀性,还具有比表面积大、尺寸可控、性能稳定和易于回收再利用等诸多优点。尤其对于高催化性能的金属粒子(Au、Ag、Cu等),核壳型复合微粒能够使金属粒子得到较高的经济效率,在催化领域具有良好的应用价值。

Li等^[26]报道了一种简单的方法来制备PS/二氧化铈(PS/CeO)复合微球,这种合成方法不需要对PS载体进行表面官能化或修饰,这是基于胶体体系吉布斯自由能的最小化的热力学原理。经研究发现,这种复合微球对甲基橙(MO)的氧化降解有良好的催化活性,并显示出较好的稳定性和可回收性,具有较大的实际应用价值。王涵等^[25]介绍了以自制的PS微球为模板,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为偶联剂,使用超声化学法在室温下合成核壳型PS/CdS纳米复合催化剂的方法。该催化剂具有明显的核壳结构,粒径均匀,对罗丹明(RhB)有优良的光催化降解效果。

2.2 生物医药领域

PS基复合微球在药物传递与缓释^[27]、临床诊断^[28]和固定化酶载体^[29]等方面都具有重大的研究和应用价值,已成为生物医学领域的研究热点。将PS微球去除后制备的空心微球,可作为药物缓释载体,提高药物的稳定性和有效利用率。姚晚侠课题组^[30]报道了以乳液聚合法合成的PS荧光素微球为核,以丙烯酸胺、丙烯酸为壳层单体,制备了具有明显核壳结构、粒径均一的PS/聚(丙烯酸胺-丙烯酸)荧光素微球。该荧光微球的载药量和包封率相对稳定,具有良好的缓释性能。

利用物理吸附或化学结合法将自由酶固定到载

体上,可以提高酶的操作稳定性和反复回收利用率。王雨秋等^[31]采用逐层白组法,将聚电解质和磁性物质组装到磺化PS微球上,制备了核壳结构的磁性微球。将此磁性微球应用于木瓜蛋白酶的固定,通过实验发现在温度为30℃,固定化时间为1h的条件下,酶固定化率最高可达93.0%。

2.3 复合材料领域

将具有光、电、磁、热等功能的粒子包覆在PS微球表面,可以得到各种复合材料。如将Fe₃O₄磁粉包覆在PS微球表面,可以得到磁性材料;将具有温敏功能的单体如N-异丙基丙酰胺、甲基丙烯酸乙酯等在PS微球表面进行聚合,可以得到核壳结构的温敏材料,将导电材料如(Au、Ag、ZnS等)包覆在PS微球表面,可以得到导电性能好的材料。这些复合材料在航空航天、传感器、通信等领域有着广泛的应用。

Ji等^[32]通过种子乳液聚合法制备了聚苯乙烯/萘二甲酰亚核壳材料,可以作为新型荧光传感器来检测环境中的Cu²⁺、Ag⁺和H⁺,取得了较好的实验效果。刘惠玉课题组^[33]采用化学镀法制备了银壳PS微球,先合成甲基丙烯酸(MAA)和苯乙烯无规共聚物,MAA给PS微球表面提供了大量的羧基,大大提高了PS微球的电负性,更利于银壳的包覆,将改性PS微球敏化后,加入AgNO₃和三乙醇胺溶液,逐渐生成纳米银壳。这种方法制备的材料壳层致密,壳层厚度可控,可用于光子晶体和光电子器件的组装。

PS复合微球不仅在催化领域、功能材料领域及生物医药领域应用广泛,同样在光学领域^[28]、传感器^[34]、通信领域^[35]等新兴领域也崭露头角。

3 结语

随着高分子科学技术的不断发展,按照实际需要组装目标高分子成为未来的发展趋势,核壳型高分子微球的出现满足了现代高分子微球对结构和功能的需要。随着研究的不断深入,通过调节核壳型微球的结构、成分、尺寸,制备出所需的核壳型微球将不再是研究的难点。由于PS基核壳型微球制备工艺日渐成熟,其壳层粒子种类繁多,性能优良,PS性质稳定,原料价格低廉,PS基核壳型微球势必会在高分子领域有更加长久的发展。今后的研究将主要集中在所制备微球的实际应用方面,目前在生物医学领域的应用大部分停留在模拟阶段,克服微球生物相容性和生物降解性较差的问题是研究的关键。

参考文献

- [1] Cong Y, Xia T, Zou M, et al. Mussel-inspired poly-dopamine coating as a versatile platform for synthesizing polystyrene/Ag nano-composite particles with enhanced antibacterial activities[J]. *Mate Chem*, 2014, 2(22): 3450-3461.
- [2] Lee J, Hong C K, Choe S, et al. Synthesis of polystyrene/silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal Silica[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2007, 310(1): 112-120.
- [3] Kim I, Son H Y, Yang M Y, et al. Bioinspired design of an immobilization interface for highly stable, recyclable nanosized catalysts[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(26): 14415-14422.
- [4] 张艳萍, 褚莹. 模板法合成核壳功能材料[J]. *化学进展*, 2007, 19(1): 35-41.
- [5] Fujii S, Hamasaki H, Takeoka H, et al. Electroless nickel plating on polymer particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 430: 47-55.
- [6] Ma Y, Zhang Q. Preparation and characterization of monodispersed PS/Ag composite microspheres through modified electroless plating[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(19): 7774-7780.
- [7] 阴育新, 侯峰, 谭欣, 等. 表面化学沉积法制备 SiO₂ 空心微球[J]. *功能材料*, 2009, 40(7): 1124-1129.
- [8] 王娟, 李晨, 徐博. 溶胶-凝胶法的基本原理、发展及应用现状[J]. *化学工业与工程*, 2009, 26(3): 273-277.
- [9] Liao C H, Hung P S, Cheng Y, et al. Combination of microspheres and sol-gel electrophoresis for the formation of large-area ordered macroporous SiO₂[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, DOI: 10.1016/j.elecom.2017.10.009.
- [10] 杨振忠, 齐凯, 容建华, 等. 模板技术合成有序介孔/大孔二氧化硅[J]. *科学通报*, 2001, 46(16): 1349-1353.
- [11] Iler R K. Multilayers of colloidal particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, 21(6): 569-594.
- [12] Caruso F, Mohwald H. Preparation and characterization of ordered nanoparticle and polymer composite multilayers on colloids[J]. *Langmuir*, 1999, 15(23): 8276-8281.
- [13] Caruso F, Shi X, Caruso R, et al. Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(10): 740-744.
- [14] Liang Z, Susha A, Caruso F. Gold nanoparticle-based core-shell and hollow spheres and ordered assemblies thereof[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(16): 3176-3183.
- [15] Rogach A, Susha A, Caruso F, et al. Nano- and microengineering: 3-D colloidal photonic crystals prepared from sub- μm -sized polystyrene latex spheres pre-coated with luminescent polyelectrolyte/nanocrystal shells[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(5): 333-337.
- [16] Zhang Y B, Qian X F, Xi H A, et al. Preparation of polystyrene core-mesoporous silica nanoparticles shell composite[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(1): 222-225.
- [17] 宋秀芹, 张雪红, 王新. 纳米结构 TiO₂/PS 及 TiO₂ 空心球的自组装与表征[J]. *化学学报*, 2003, 64(3): 198-202.
- [18] 杜鑫, 刘湘梅, 郑奕. 静电层层自组装制备聚苯乙烯微球(核)/MCM-41 纳米粒子(壳)阶层结构复合微粒[J]. *化学学报*, 2009, 67(5): 435-441.
- [19] Kirsch S, Doerk A, Bartch E, et al. Preparation of P(St-BA)/P(St) with core-shell composite microsphere[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(12): 4506-4507.
- [20] Ishtzu K. Synthesis and structural ordering of core-shell polymer microspheres[J]. *Progress in Polymer Science*, 1998, 23(8): 1383-1408.
- [21] 张阳, 宋韦汶. 种子聚合法制备 PS/PAA 核壳微球的研究[J]. *当代化工*, 2017, 46(1): 14-16.
- [22] 陆馨, 辛忠. 亚微米级聚苯乙烯聚硅氧烷核壳粒子的制备及其应用[J]. *功能高分子学报*, 2007, 19-20(1): 33-38.
- [23] 申明霞, 薛逸娇, 郭义等. 铁基蒙脱土改性及其聚苯乙烯复合材料的阻燃性能[J]. *粘接*, 2016(5): 30-35.
- [24] 段春英, 周静芳, 张平余, 等. 微波加热制备 PS/SiO₂ 复合纳米微球及其摩擦性能研究[J]. *功能高分子学报*, 2004, 17(3): 469-472.
- [25] 王涵, 许倩, 郑星, 等. 核壳型 PS/CdS 复合催化剂的制备及其光催化性能[J]. *合成化学*, 2014, 22(6): 725-729.
- [26] Li Y X, Zhang J F, Ni X J, et al. Facile fabrication of raspberry-like polystyrene/ceria composite particles and their catalytic application[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 538(5): 818-824.
- [27] Zhu Y H, Yang X L, Li P Y, et al. From layer-by-layer assembled core-shell particles to medical/biochemical diagnostics and drug delivery[J]. *Progress in Chemistry*, 2003, 15(6): 512-517.
- [28] Wang D Y, Rogach A L, Caruso F. Composite photonic crystals from semiconductor nanocrystal/polyelectrolyte coated colloidal spheres[J]. *Chemistry of Materials*, 2003(15): 2724-2729.
- [29] Tahsin B, Serdar S C. Immobilization of glucoamylase on magnetic polystyrene particles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72: 69-73.
- [30] 姚晚侠, 杨彪, 李群, 等. 聚苯乙烯核-聚(丙烯酸酯-丙烯酸)壳荧光素微球制备方法的研究[J]. *浙江大学学报*, 2011, 40(1): 44-50.
- [31] 王雨秋, 钦传光, 张秋禹, 等. 自组装磁性聚苯乙烯微球固定木瓜蛋白酶[J]. *应用化学*, 2009, 26(5): 557-561.
- [32] Ji T, Lirtsman V G, Avny Y, et al. Preparation, characterization, and application of Au-shell/polystyrene beads and Au-shell/magnetic beads[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(16): 1253-1256.
- [33] 刘惠玉, 陈东, 唐芳琼, 等. 化学镀法制备银壳聚苯乙烯微球[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(5): 644-648.
- [34] Xu S Y, Tu G L, Han X Z. Water-soluble fluorescent nanospheres as fluorosensor for detection of Cu²⁺ [J]. *Chemistry Letters*, 2003, 32(10): 916-917.
- [35] Huang K J, Rajendran P, Liddell C M. Chemical bath deposition synthesis of sub-micron ZnS-coated polystyrene[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(1): 112-120.