

聚苯乙烯微球的功能化及其应用进展

李丝丝¹, 张红静², 周明^{1,3*}, 张泽¹, 王成文¹, 罗刚¹, 刘清⁴

(1. 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500;

2. 承德石油高等专科学校石油工程学院, 河北 承德 067000;

3. 西南石油大学油气藏地质及开发国家重点实验室, 四川 成都 610500;

4. 中石油煤层气有限责任公司韩城分公司, 陕西 韩城 715400)

摘要: 综述了聚苯乙烯的功能化方法以及应用领域。概述了聚苯乙烯的制备方法, 介绍了功能化聚苯乙烯的方法, 如磺化、羧基化、氨基化等, 同时提出了当前研究工作存在的问题以及不足, 并对未来研究方向进行了展望。

关键词: 聚苯乙烯微球; 功能化; 制备方法

中图分类号: TE357

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0038-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.009

Progress on functionalization of polystyrene microsphere and its application

LI Si-si¹, ZHANG Hong-jing², ZHOU Ming^{1,3*}, ZHANG Ze¹, WANG Cheng-wen¹, LUO Gang¹, LIU Qing⁴

(1. School of Materials and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. School of Petroleum Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde 067000, China; 3. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 4. Hancheng Branch, Petro China Coalbed Methane Company Limited, Hancheng 715400, China)

Abstract: The functionalization methods of polystyrene microspheres and applications are summarized. This paper describes the preparation methods of polystyrene, and introduces the functionalization methods of polystyrene such as sulfonate, carboxylation, and amination etc. The problems and shortages in the current research and study work are analyzed, and the future research directions are proposed.

Key words: polystyrene microsphere; functionalization; preparation methods

自 Vanderhoff 和 Brodford 首次报道窄粒径分布聚苯乙烯(PS)微球的制备方法以来, 聚合物微球的制备与研究已成为高分子科学研究的新领域^[1]。其中聚苯乙烯微球不仅具有高分子微球的一般特点, 比如球形度好、比表面积大、表面反应能力、微球粒径大小均一且可控, 而且还具有一些独特的性能, 例如刚性大、不被一般溶剂溶解、不易生物降解等, 同时聚苯乙烯微球的苯环比较活泼, 可以进行一系列的功能化反应, 从而赋予微球表面多种具有活性的官能团(如—OH、—COOH、—NH、—CHO等), 可以更好地利用聚苯乙烯的特性。聚苯乙烯微球作为高分子功能材料, 在生物医学、分析化学、有机合成、石油开采等领域中具有十分广阔的应用前景。

1 聚苯乙烯微球的制备

聚苯乙烯微球的常用制备方法有悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合^[2]、无皂乳液聚合^[3]、种子溶胀聚

合^[4]等。分散聚合和种子聚合适用于制备大粒径的微球, 且分散性较好; 乳液聚合和无皂乳液聚合则常用于制备纳米级的微球, 悬浮聚合虽然也可以制备大粒径的微球, 但所得微球通常分散性较差。

Yu等^[5]采用悬浮聚合法, 利用甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)生产带有双键的丙烯酸松香酯(RAH)为交联单体与聚苯乙烯微球进行反应, 取代传统的单体-二乙烯基苯。结果表明, 当聚苯乙烯与丙烯酸松香酯单体的单位质量比为2:1, 制备的聚合物微球球形最好。

王东波等^[6]通过乳液聚合的方法, 采用苯乙烯(St)、过硫酸钾(KPS)、表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)为原料, 成功地制备出了粒度在50 nm左右, 粒径分布均匀且具有良好球形度的单分散PS纳米微球。

朱雯等^[3]以过硫酸钾为引发剂, 苯乙烯为单体, 采用无皂乳液聚合的方法制备了粒径在100~

200 nm,单分散、表面光洁、球形均匀的聚苯乙烯微球;单体的增加,温度的升高,均可导致粒径增大;引发剂增大则可使粒径略微减小;一次性加入引发剂,可保证制得的微球粒径更均一。

2 聚苯乙烯微球的功能化

随着对高分子聚合物微球功能化研究的深入,将某些具有特定功能的物质接枝到微球表面从而制备出一类具有潜在应用前景的独特的功能材料,使其具有新的功能。一般功能化微球的制备有2种途径:①选择含有功能基团的单体参加聚合制备微球;②制得微球后再对其进行修饰,通过特定的反应在微球上引入设计的功能基团。由于第一种含有功能基单体的制备过程复杂、制得的单体的不稳定性以及对于聚合条件不好控制,所以后一种方法应用更为广泛。

对于聚苯乙烯微球的功能化改性主要有3种途径:一是利用苯环;二是利用特定的官能团;三是对于高交联的聚苯乙烯微球利用其残余的悬挂乙烯双键^[7]。

通过图1可以看出关于聚苯乙烯功能化方法。

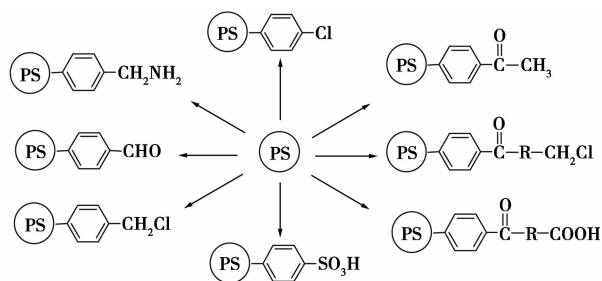


图1 聚苯乙烯微球表面引入特定功能基团

下面主要介绍比较常用的聚苯乙烯功能化方法。

2.1 磺化聚苯乙烯微球

国内外对于磺化聚苯乙烯微球的研究主要将其作为模板,制备多孔聚合物微球以及利用生物相容性加入其他物质进行表面负载。磺化聚苯乙烯微球具体主要是通过加入浓硫酸或其他硫酸盐对聚苯乙烯微球进行表面修饰。

李鑫等^[8]采用固/液界面溶剂溶胀诱导相分离法,对磺化聚苯乙烯(SPS)和表面负载有生物相容性的壳聚糖(CS)的核壳型 SPS/CS 2种微球进行溶胀,制备出具有多孔结构的 SPS 和 SPS/CS 微球。界面溶胀法可制备出形貌均一的多孔聚合物微球,其对 Cr^{3+} 吸附量明显优于实心结构的微球。

查涛等^[9]以浓硫酸磺化处理后的聚苯乙烯微球作为模板,利用非溶剂/溶剂界面诱导相分离的方法制备出具有多孔结构的 SPS 微球。结果表明,低级性醇的使用加速了 SPS 微球的溶胀过程,在 SPS 的不良溶剂正庚烷的协同作用下,能将 SPS 微球溶胀并促使形成多孔结构。

Chen 等^[10]研究了含有乳化剂十二烷基磺酸钠(SDS) (质量分数 2.0%) 和引发剂过硫酸铵 $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ (质量分数 0.5%) 混合单体分散在水溶液中(体积比 1/2)。在 70℃ 温度和机械搅拌(1 200 r/min)的聚合条件下进行 24 h 反应合成聚苯乙烯磺酸微球(PSSA)。

Hanqin 等^[11]研究了笼状聚合物微球制备方便而有效的形成机理,然后磺化聚苯乙烯(SPS)微球在三元混合溶剂(水/乙醇/正庚烷)进行溶胀渗透,结果显示,最终形成磺化聚苯乙烯(SPS)微球的形态主要是由混合溶剂的组成和溶胀温度控制。

2.2 羧基化聚苯乙烯微球

在众多表面带有不同种类官能团的聚合物微球中表面带羧基的聚合物微球,目前常见的可用于羧基功能化的单体有马来酸酐(MA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)等。

王胜广等^[12]以分散聚合法制得的聚苯乙烯微球为种子,以 1,2-二氯乙烷为溶胀剂,己二酸二辛脂(DOA)为助溶胀剂,二乙烯基苯(DVB)为交联剂及甲基丙烯酸(MAA)或丙烯酸(AA)为水溶性、功能性单体,采用活性溶胀聚合法成功制得大粒径由羧基修饰的交联聚苯乙烯微球,粒径大小约为 25 μm 。

秦学等^[13]通过分散聚合法以苯乙烯(St)为聚合单体、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂、偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂、乙醇和水作为分散介质,合成微米级聚苯乙烯微球,并以此微球为种子利用种子修饰法进一步合成羧基聚苯乙烯微球。

Summers 等^[14]采用不同数量的芳香族羧酸链端官能化聚苯乙烯衍生物掺杂聚苯胺衍生物,研究确定的结构和数量的芳族羧基的平均分子质量对聚苯乙烯衍生物形态的影响。不同数量的芳香族末端功能化聚苯乙烯衍生物通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法制得,其中溴甲基苯甲酸作为芳香族羧基官能化的引发剂。

Ye 等^[15]研究大孔径(150 nm)聚苯乙烯(PST)微球与邻苯二甲酸酐反应从而羧基化,傅里德-克拉夫茨反应(Friedel-Crafts)乙酰化研究了硝基甲

苯(TNT)上的吸附水溶液中的物质。结果表明,大孔径增强吸附质量过程中的迁移和吸附速率提高。高吸附能力是由于羧基与 TNT 之间形成较强的氢键。

2.3 氨基化聚苯乙烯微球

氨基化聚合物微球可与带有负电性的离子团发生反应,氨基化微球的制备主要是针对氯甲基微球或其他功能微球氨基化改性得来。

黄炜东等^[16]采用分散聚合法以苯乙烯(St)为单体、偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂、乙醇和水的混合液为分散介质合成了聚苯乙烯微球,再通过硝化反应与还原反应,制成了粒径均匀、稳定性好的氨基聚苯乙烯微球,粒径 2 μm 左右,具有良好的单分散性且氨基含量较高。

蔡亦梅等^[17]在含有 3-氨丙基三乙氧基硅烷的溶剂里涡旋震荡加入制备的聚苯乙烯微球,通入氮气加热到一定温度,然后恒温反应得到氨基化聚苯乙烯微球。此方法相比于日本专利 JP58-106554 和 JP63-191818 提出的种子聚合的方法即先通过乳液聚合获得种子然后进行增长扩大粒子,克服了微球在生长过程中产生次级粒子需要筛分除去,造成产品收率降低、操作复杂、经济性差的缺点。

Ningning 等^[18]研究一种新型而简单的无皂乳液聚合技术开发的单分散性的氨基功能化聚合物微球,具有良好的定义直径(约 400 nm)。各种表征方法(如 SEM 等)表明,得到的氨基微球粒度均匀、分散性好。

Wang 等^[19]介绍了聚苯乙烯(PS)为核心、金属(金和银)为壳的复合材料的制造和应用。聚苯乙烯为核心的微球用末端氨基基团功能化,使其具有带正电荷的表面聚苯乙烯微球,并通过静电作用力使种子金纳米粒子(纳米)带有负电荷。通过减少适当的金属离子,金(银)可完全涂覆在聚苯乙烯微球上,金(银)的形态由大量紧密堆积的金(银)纳米壳组成,所制备的 PS 核/金属壳复合材料可以用作表面增强拉曼光谱(SERS)的基底。当 4-氨基苯硫酚(4-ATP)用作分子探针时,它们表现出优异的表面增强能力。

2.4 其他功能化聚苯乙烯微球

除了上述常见的功能化聚苯乙烯微球方法,还有通过酰基化、酰胺化、酸化等方法功能化聚苯乙烯微球。

张家宏^[20]利用傅-克酰基化法制得的新型氯乙

酰化聚苯乙烯-二乙烯基苯微球载体(PS-acyl-Cl)具有与氯甲基聚苯乙烯-二乙烯基苯微球(PS-CH₂-Cl)类似的结构,傅-克酰基化反应为单取代避免了多取代的发生;酰基化反应结构清楚,无后交联副反应;由于酰基化亲电取代反应为(单)-取代因此担载量(0.1~5.0 mmol/g)可控,PS-acyl-Cl 中 α-羰基的引入增加了苯环对甲基氯的共轭使其-CH₂Cl 活性优于 PS-CH₂-Cl 树脂。

Senkal 等^[21]首先利用悬浮聚合法制得粒径为 420~590 nm 的聚苯乙烯微球,经氯磺酸改性与正丙基胺反应,再与次氯酸钠反应得到具有氯磺酰胺功能基团的聚苯乙烯微球。

Bayramoglu 等^[22]以交联聚苯乙烯微球为基材利用表面引发原子转移自由基聚合法在 PS 微球表面接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚苯乙烯及胺化物。

通过以上方法对聚苯乙烯微球进行功能化改性,从而使其具有特定基团的性质,扩大微球的应用范围。

3 功能化聚苯乙烯的应用

功能化聚苯乙烯微球可以应用于生物医学、聚电解质、薄膜^[23]、废水处理、石油化工等行业^[24]。

李军荣等^[25]通过在交联的聚苯乙烯微球上引入氯乙酰基团在碳酸钾的催化下形成球形大分子链转移剂,过硫酸铵引发阳离子单体甲基丙烯酸氯乙基三甲基氯化铵即得聚苯乙烯负载聚电解质的微球。该方法得到的微球残留化学剂较少,没有杂质且热稳定好,可应用于分离提纯、石油化工、废水处理等领域。

刘凯^[26]选用交联聚苯乙烯微球为基材,利用非均相表面引发聚合法制备一系列表面功能化改性的聚苯乙烯树脂,实现造纸白水中胶体物质(DCS)的高效、定向去除。

欧阳密等^[27]通过利用氨基化的聚苯乙烯(PAS)为模板,结合电化学原位聚合法,成功制备了具有高度有序多孔纳米结构的聚 1,4-二噻吩苯(PBTB)薄膜,所制得的有序多孔薄膜在掺杂/脱掺杂状态下能够实现颜色从紫色到黄色的可逆转变。

Zhang 等^[28]用聚(丙烯酸)与聚苯乙烯嵌段合成嵌段共聚物作为苯乙烯的乳液聚合的大分子表面活性剂,得到的聚苯乙烯微球在一定密度和长度的 PAA 链的表面上有较高的吸附能力。

Shraddha 等^[29]通过点化学设计和合成聚苯乙

烯衍生物,采用高温分解得到高比表面积多孔导电碳,目的是得到石墨烯结构(由聚苯乙烯)、氮掺杂(由三唑环)和高孔隙率(由羧酸盐)。氢氧化钾与聚合物的羧酸基团反应,实现原位分子活化的一致性。研究了多孔碳的特点和双电层电容器电解液以及锂离子混合电化学电容器的性能。

4 展望

随着科技的进步和新技术的开发,新开发的技术开始应用于功能化聚苯乙烯微球的制备,如水热法、超声与微波等新技术的使用和普及为其提供了良好的技术平台^[30]。但快捷简便地制备出单分散、粒径及结构可控的功能化聚苯乙烯微球依然是一项具有挑战性的工作。为了达到这个目的,预计功能化聚苯乙烯微球的研究重心将集中于以下几点。

(1)对一些危害工人健康、污染较大的工艺进行改进以适应可持续发展的要求。

(2)结合当代新开发的技术发展新的制备技术或改进现有技术以获得性能更加优异的功能化微球。

(3)进一步拓展微球的使用范围,开发一些吸水性强和耐高温、耐酸碱等特殊微球。例如,针对油田逐级调剖要求,可采用聚苯乙烯呈刚性与吸水性单体(丙烯酰胺、丙烯酸等)^[31]或易水解单体(乙酸乙酯、甲基丙烯酸酯类等)共聚制备微球^[32],或与抗盐性单体[2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)]形成核-壳型微球^[33],这些微球可作为聚合物调驱剂,在油田调剖堵水中具有较好的应用前景。

参考文献

[1] Bradford E B, Vanderhoff J W. Electron microscopy of monodisperse latexes[J]. *Journal of Applied Physic*, 1955, 26(7): 864-871.

[2] 张凯, 雷毅, 贾利军, 等. 分散聚合及单分散聚合物微球制备技术[J]. *化学世界*, 2002, 43(7): 378-381.

[3] 朱雯, 黄芳婷, 董观秀, 等. 无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯微球[J]. *功能材料*, 2012, 43(6): 775-778.

[4] 雷金化, 王红中, 乎栋梁, 等. 两步种子溶胀聚合研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(6): 1287-1291.

[5] Yu C L, Wang X, Chen C, *et al.* Preparation of polystyrene microspheres using rosin - acrylic acid Diester as a cross-linking agent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(6): 2244-2250.

[6] 王东波, 冯玉杰, 韩俐伟, 等. 乳液聚合制备聚苯乙烯纳米微球[J]. *化工新型材料*, 2007, 35(8): 48-49.

[7] 王为强, 张秋禹, 刘燕燕, 等. 单分散大粒径交联聚苯乙烯微球的制备及功能化改性的研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(1):

93-98.

[8] 李鑫, 宋林勇, 周艺峰, 等. 界面溶蚀法制备多孔磺化聚苯乙烯/壳聚糖微球及其 Cr^{3+} 吸附研究[J]. *应用化工*, 2014, 43(7): 1218-1221.

[9] 查涛, 宋林勇, 周艺峰, 等. 非溶剂/溶剂界面诱导相分离法制备多孔磺化聚苯乙烯微球[J]. *应用化工*, 2015, 44(8): 1445-1448.

[10] Chen N, Hong L. Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride) [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 146(3): 377-385.

[11] Hanqin W, Xuefeng H, Mozhen W, *et al.* Formation of cage-like sulfonated polystyrene microspheres via swelling-osmosis process and loading of CdS nanoparticles [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2013, 29(49): 15367-15374.

[12] 王胜广, 于洁, 王琛. 大粒径由羧基修饰的交联聚苯乙烯微球的制备与表征[J]. *功能材料与器件学报*, 2011, 17(1): 107-113.

[13] 秦学, 秦守磊, 周雷激. 羧基聚苯乙烯微球的单分散性制备及表征[J]. *广东化工*, 2011, 38(11): 12-13.

[14] Summers G J, Waware U S, Maduwa M R, *et al.* Conducting polyaniline nanorods doped with aromatic carboxyl chain end functionalized polystyrene [J]. *Synthetic Metals*, 2015, 209(1): 251-261.

[15] Ye Z, Meng Q, Lu S. Adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene on carboxylated porous polystyrene microspheres [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(8): 3624-3628.

[16] 黄炜东, 秦学, 周雷激, 等. 氨基聚苯乙烯微球的制备与表征[J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2008, 37(2): 205-207.

[17] 蔡亦梅, 高静, 徐潇, 等. 一种制备聚苯乙烯微球的方法: CN, 201510521755.0 [P]. 2015-11-25.

[18] Ningning M, Chao M, Nianyue W, *et al.* Application of functional microsphere in human hepatitis B virus surface antigen detection [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2014, 14(5): 3348-3355.

[19] Wang W, Cai W, Yang Y, *et al.* Controlled growth of metal nanoparticles on amino-functionalized polystyrene microspheres and their application in surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2013, 142(S2/3): 756-762.

[20] 张家宏. 氯乙酰化聚苯乙烯微球的功能化及其在吸附功能中的应用[D]. 南京: 南京工业大学, 2014.

[21] Senkal B F, Bicak N. Grafting on crosslinked polymer beads by ATRP from polymer supported *N*-chlorosulfonamides [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(2): 327-331.

[22] Bayramoglu G, Karagoz B, Yilmaz M, *et al.* Immobilization of catalase via adsorption on poly(styrene-*d*-glycidylmethacrylate) grafted and tetraethyldiethylenetriamine ligand attached microbeads [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(4): 3653-3661.

[23] Taherzadeh H, Shimoi Y, Ogino K. Fabrication of microporous film and microspheres hybrids [J]. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2015, 5(2): 51-57.

子、污泥、黏土以及腐蚀物会在运行过程中在膜表面发生吸附;另一方面,在高盐溶液处理中,如氯化钠、硫酸钠、碳酸钙、硫酸钡和氧化铁等盐离子、氧化物以及氢氧化物,由于料液中水分的挥发以及温度的变化,造成其浓度提高,当超过了溶解度就会形成过饱和溶液,从而在膜表面上发生成核结晶,或结晶后吸附在膜表面上发生硬化。后一种污染更为常见。

CaCO_3 是用于水体膜分离中普遍存在的无机污染物之一,在膜蒸馏中尤为突出^[6-7]。料液被加热后,水体中游离的碳酸氢根加速分解,在膜表面上形成结垢的 CaCO_3 晶体,包括方解石、文石以及球文石。Guillen-Burrieza 等^[8]发现, CaCO_3 在膜表面结垢会影响膜的形貌和机械性能,并降低膜通量,这种影响效果与膜体材料相关。除钙盐外, NaCl 结晶^[9-10]也是常见的无机污染物,尤其在海水脱盐领域。由于浓差极化的存在,料液中的 NaCl 浓度呈现了一个梯度分布。由于在膜蒸馏中,液膜界面处最先达到饱和,就会在整个膜表面上迅速发生结晶,堵塞膜孔。

对于无机污染, Schneider 等^[11]认为它们优先沉积在孔径最大的膜孔内,同时造成的膜孔湿润现象更为明显。俞延滨等^[12]认为在膜蒸馏中的 NaCl 和 CaCO_3 等无机污染,其程度与无机物晶体尺寸和膜孔径息息相关:当晶体直径远大于膜孔径时,污染发生于膜表面,污染度较小;反之,晶体进入膜孔的机率增加,污染度也随之增加。

1.2 有机污染

膜的有机污染对分离性能的影响更为严重,如蛋白质、腐植酸、多糖等天然有机物(NOM)在运行过程中会在膜表面形成结合紧密并不可逆的污染

层。有机污染层难以采用单一化学清洗的方式去除。一般来说,基材与料液相接触时,污染就开始发生。

腐植酸(humic acid)^[13-14]是最常见的天然有机污染物,在自然水体中分布广泛。腐植酸具有苯环等芳香族的疏水区,也具有荷电性的羧酸根等的亲水区,这些基因赋予它和基材之间多种的相互作用,如疏水作用、氢键、范德华力和静电作用等。除腐植酸污染外,在中药提纯以及染料萃取^[15-16]等领域中,有机污染也需要着重注意。这些污染发生后部分或完全堵塞膜孔,往往自身形成凝胶,和无机离子结合造成硬化,从而难以去除。

有机污染程度与污染物自身性质相关。Naidu 等^[17]研究了腐植酸、牛血清白蛋白和海藻酸3种有机物在膜蒸馏中的污染程度,结果表明,海藻酸的污染程度较轻,作者将其归结于海藻酸的超高亲水性以及存在的静电排斥,使其难以在疏水膜上吸附。

1.3 生物污染

生物污染是所有生物活性有机体,包括微生物、细菌、真菌、病毒和细胞等污染的总称。常规认为,膜蒸馏中料液的高盐高温条件不利于它们的生长,所以生物污染对膜蒸馏的影响要远小于微滤、超滤和纳滤等膜过程。但是,即使极端条件下,也会有微生物存活而引起污染。更为重要是,虽然料液温度不利于大部分的嗜温微生物,但是出料液的温度一般为 $30 \sim 40^\circ\text{C}$,在料液与出料液之间就会形成温度梯度,微生物便在此滋生。Gryta^[18]研究表明,青霉、曲霉等真菌和假单球菌、链球菌等细菌都会在膜蒸馏中发生污染,部分发生在料液/膜界面,部分则发生在出料液/膜界面。

(上接第41页)

[24] Yin G, Zheng Z, Wang H, et al. Slightly surface-functionalized polystyrene microspheres prepared via Pickering emulsion polymerization using for electrophoretic displays[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 361(2): 456-464.

[25] 李军荣, 肖禾, 何北海, 一种聚苯乙烯负载阳离子聚电解质的制备方法: CN, 201410541527.5[P] 2015-01-28.

[26] 刘凯. 改性壳聚糖微球固定化生物酶及其控制造纸白水中DCS物质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

[27] 欧阳密, 黄森彪, 韩延刚, 等. 以氨基化的聚苯乙烯微球为模板制备电致变色性能优良的单层有序多孔PBTB薄膜[J]. 物理化学学报, 2015, 31(3): 476-482.

[28] Zhang S, Shu X, Zhou Y, et al. Highly efficient removal of uranium(VI) from aqueous solutions using poly(acrylic acid)-functional-

ized microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253(253): 55-62.

[29] Shraddha Chhatrea, Vanchiappan Aravindanb, Dhanya Puthusseria, et al. High surface area porous carbon for ultracapacitor application by pyrolysis of polystyrene containing pendant carboxylic acid groups prepared via click chemistry[J]. Elsevier, 2015, 4(4): 166-175.

[30] 江杨, 张学军, 焦彩彬, 等. 单分散聚苯乙烯微球的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2015, 33(3): 128-130.

[31] 黄耀, 刘斌, 张小波, 等. 吸水体膨材料的制备和研究[J]. 广州化工, 2015, 43(4): 106-108.

[32] 滕领贞, 成志秀, 宋春桥, 等. 悬浮乳液聚合在制备PMMA微球中的应用[J]. 信息记录材料, 2015, 16(1): 24-27.

[33] 徐黎刚, 杨勇, 闫霜, 等. 聚乙烯醇/丙烯酸酯耐温耐盐调剖剂的合成与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(5): 61-64. ■