

聚苯乙烯微球在污染物吸附领域的研究进展

孟子晖, 张峰

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 102488)

摘要: **目的** 单分散聚苯乙烯微球是一种性能优异的功能材料, 被广泛应用于医学、标准计量、分析化学和吸附等领域。**方法** 本文综述了聚苯乙烯 (PS) 微球的制备方法, 讨论了单体、分散剂、引发剂、反应介质和温度等反应条件对 PS 微球粒径和粒径分布的影响。接着介绍了功能化聚苯乙烯的方法, 如磺化、羧基化、氨基化等, 接着探讨了功能化聚苯乙烯微球在染料分子、重金属、残留农药等环境污染物吸附领域的研究进展, 最后对聚苯乙烯微球的应用前景进行了展望。**结论** 聚苯乙烯微球未来的研究重点将集中在功能化的制备以及吸附性能的提升上, 具有很广阔的应用前景。

关键词: 微球; 聚苯乙烯; 吸附; 功能化

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)10-0032-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.10.006

Research Progress of Polystyrene Microspheres in the Field of Pollutant Adsorption

MENG Zi-hui, ZHANG Feng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 102488, China)

ABSTRACT: Monodisperse polystyrene microspheres are a kind of functional materials with excellent performance, which are widely used in the fields of medicine, standard metrology, analytical chemistry and adsorption. This paper reviews the preparation methods of polystyrene (PS) microspheres, and discusses the effects of monomer, dispersant, initiator, reaction medium and temperature on the particle size and particle size distribution of PS microspheres. Then introduces the methods of functionalized polystyrene, such as sulfonation, carboxylation, amination, etc., and then discusses the research progress of functionalized polystyrene microspheres in the adsorption of dye molecules, heavy metals, residual pesticides and other environmental pollutants. Finally, the application prospects of polystyrene microspheres are prospected. The future research focus of polystyrene microspheres will focus on the preparation of functionalization and the improvement of adsorption performance, which has very broad application prospects.

KEY WORDS: microspheres; polystyrene; adsorption; functionalization

1947 年, 美国密西根州立大学的研究者们第一次从合成聚苯乙烯的实验中发现了单分散聚苯乙烯纳米微球。1955 年美国里海大学的 Vanderhoff 和 Bradford 等人, 采用种子乳液聚合法成功地制备了粒径在 4~30 μm 的单分散聚苯乙烯微球^[1]。自此, 单分散聚合物微球的制备成为了研究热点^[2]。单分散微球在许多领域有极其重要的用途^[3], 包括在医学应用上作为临床诊断以及免疫分析试剂的载体, 在分析测

试上用于光散射及电镜的基准物等, 同时由于其高效的吸附性能, 还可以用作污染物吸附材料。

1 制备单分散聚苯乙烯微球的方法

聚苯乙烯微球的制备方法主要有乳液聚合法及在此基础上发展起来的无皂乳液聚合法、分散聚合法、悬浮聚合法、沉淀聚合法、种子聚合法等。对于

收稿日期: 2021-02-05

基金项目: 国家自然科学基金 (21375009, U1530141); 北京理工大学科技创新计划基础研究基金 (20151042004)

作者简介: 孟子晖 (1970—), 男, 陕西人, 博士, 北京理工大学教授, 主要研究方向为光子晶体传感器。

通信作者: 张峰 (1996—), 男, 山西人, 北京理工大学硕士生, 主攻纳米材料及其自组装。

不同粒径的微球可以采用不同的方法进行制备。纳米级微球的制备一般采用乳液聚合法和无皂乳液聚合法；微米级微球的制备一般采用种子溶胀聚合法和分散聚合法；悬浮聚合法可以用于制备毫米级微球，但单分散性较差。

1.1 乳液聚合

乳液聚合通常指的是指利用乳化剂将疏水性单体分散在水等介质中进行的聚合。乳液聚合方法大多以水为介质，因此体系粘度不高，传热效果好，不会引起局部过热。同时，乳液聚合可以避免使用昂贵的溶剂，造成浪费。乳液聚合具有较高的反应速率。聚合体系主要由疏水单体、表面活性剂、乳化剂（如十二烷基硫酸钠）、分散介质（通常为水）和水溶性引发剂组成。乳液聚合适用于制备粒径为 50~700 nm 的聚苯乙烯微球。Marc A. Dubé, Alexander Penlidis 采用 BA/MMA/VAc 三元共聚乳液聚合的方法制备了单分散微球，研究了单体、链转移剂、引发剂、乳化剂含量和温度对微球粒径的影响^[4]。徐秉文等探讨了乳化剂含量对聚苯乙烯微球聚合过程的影响^[5]。乳液聚合的机理可分为两类：对于疏水单体，当乳化剂浓度高于临界胶束浓度（CMC）时，基于胶束成核理论来进行解释^[6]；对于亲水性较强的单体，当乳化剂浓度低于 CMC 时，用均相成核理论进行解释^[7]。

1.2 无皂乳液聚合

与乳液聚合法不同的是，无皂乳液聚合法在反应过程中不添加乳化剂或乳化剂加入量低于其临界胶束浓度^[8]。它是一种环境清洁的制备微球的方法。得到的微球具有良好的单分散性，粒径大，接近微米级，但难以制备直径大于 1 μm 的微球。无皂活性剂乳液聚合已广泛应用于胶体粒子、涂料、胶粘剂、水性涂料助剂等领域^[9]。无皂乳液聚合避免了乳化剂对聚合物性能的破坏，缩减了乳化剂后的处理工艺，制备得到的单分散微球表面“洁净”且粒径比常规乳液聚合的大，同时消除了乳化剂对环境的污染^[10]。

对于无皂乳液聚合的成核机理有着各种解释，其中“均相成核机理”和“齐聚物胶束成核机理”得到了广泛的认可^[11]。在此基础上，Song Zhiqiang, Gary W Poehlein 提出无皂乳液聚合中聚苯乙烯微球的核是齐聚物胶束形成的以及粒子增长、聚并的两阶段模型^[12]。虽然无皂乳液聚合有着很多优点，但是其仍存在聚合慢且固含量低，制备的微球粒径大部分都小于 1 μm 等缺点。

1.3 分散聚合

分散聚合法是由英国 ICI 公司的科学家在 20 世纪 70 年代首次提出，适用于制备粒径为 0.5~10 μm 的单分散聚苯乙烯微球^[13]。分散聚合法是指反应前单体、稳定剂、引发剂均可溶于分散介质中形成均相体

系，而反应开始后，形成的聚合物不溶于分散介质中，聚合物微球借助于稳定剂的空间位阻作用形成稳定的分散体系^[14]。常用的稳定剂有聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚乙烯醇（PVA）、聚丙烯酸（PAA）、乳酸和羟丙基纤维素。

王广生等人以 PVP 为稳定剂，乳酸为共稳定剂，过氧化二苯甲酰为引发剂，异丙醇/乙醇为分散介质，成功制备了粒径为 2.22~4.15 μm 的单分散聚苯乙烯微球^[15]。Jeongwoo Lee 等人用两亲性引发剂（VA-057）分散聚合合成了单分散聚苯乙烯微球^[16]。与传统的引发剂如 AIBN 和 BPO 相比，其聚合反应更稳定，微球尺寸更均匀。由于两亲性引发剂具有更快的分解速率，因此反应的初始聚合速度也更快，成核时间更短。除此之外，两亲性引发剂自身也可用于稳定初级粒子，因此可以得到更加均一的微球。

分散聚合的过程包括成核、核聚集以及微球增长 3 个阶段。成核阶段机理为均相成核，而核聚集和微球增长这两个阶段的机理众说纷纭，但其中被研究者们普遍认可的机理包括接枝共聚物聚结机理及齐聚物沉淀机理^[17]。通常认为，这两种机理并存，并以齐聚物沉淀机理为主。

1.4 种子溶胀聚合法

种子溶胀聚合法是以无皂乳液聚合或分散聚合等方法制备得到的粒径较小的单分散微球作为种子微球，种子微球经膨胀剂溶胀后再次由引发剂引发聚合的一种方法。该方法由 Vanderhoff 首次提出，主要适用于单分散大粒径（1~100 μm ）微球的制备^[18]。两步种子溶胀聚合是由 UGELSTAD 在 20 世纪 80 年代提出的，目的是提高色谱柱的柱效率^[19]。该方法种子微球溶胀效果更佳，但后续处理比较繁琐。随后，在 1991 年 Okubo 提出了不需要添加膨胀剂就可以一步膨化种子微球的动态膨胀法^[20]。

1.5 悬浮聚合

悬浮聚合是指单体在机械搅拌和分散剂作用下分散成大量液滴的过程，通常悬浮在水中，由油溶性引发剂引发。悬浮聚合体系一般由疏水单体、油溶性引发剂、两亲性分散剂和分散介质组成。主要的油溶性引发剂是偶氮引发剂和过氧化物引发剂。分散剂包括聚乙烯醇等有机分散剂和碳酸镁、硫酸钡等无机分散剂。悬浮聚合最早是由 Hoffman 于 20 世纪初在德国提出的^[21]。传统的悬浮聚合方法适用于制备 100~1000 μm 的多分散性颗粒。齐东明等人利用超声辅助的微悬浮聚合法，成功制备了可以通过超声强度改变粒径的单分散聚苯乙烯微球^[22]。

1.6 沉淀聚合

沉淀聚合属于非均相聚合反应，它是采用单一溶剂或混合溶剂作介质，将单体、引发剂溶解于其中，

随着聚合反应的进行,生成的聚合物不溶于单体和溶剂,从溶剂中沉淀出来而形成固态球状聚合物材料的聚合方法。Stover等^[23]以乙腈为溶剂制备了二乙烯基苯和苯乙烯、丙烯酸酯类单体、氯甲基苯乙烯等单体共聚的共聚物微球。此外,以丁酮和正庚烷为混合溶剂,他们制备了DVB-EGDMA等共聚物微球^[24],还探讨了此混合溶剂性能对聚合物形态的影响^[25]。

2 微球粒径和分布的影响因素

以聚苯乙烯微球的乳液聚合为例,随着单体投料量的增加,聚苯乙烯微球粒径逐渐增大。这是因为随着单体用量的增加,反应体系的黏度会变大,使得聚合物的临界链长增长,从而导致微球在成核阶段形成的初级、次级粒子数量减少,致使粒径增大^[26]。随着表面活性剂SDS用量的减少,聚苯乙烯胶体微球的粒径会增大。表面活性剂的浓度会影响反应形成的胶核的数量,胶核减少则单个胶核周围的单体数量增加,使得微球粒径增大^[27]。保持其他反应条件不变,聚苯乙烯微球随着引发剂过硫酸钾投料量的增加,粒径逐渐增大。正常情况下,引发剂用量越大,形成核的数目就越多,而单体的用量是一定的,因此微球粒径会减小^[28]。而在单体的投入量足够大的情况下,引发剂用量的增加会产生更多的游离基,使得反应初期形成的活性链数目增多,有利于其相互缠结形成较大的核,可能会导致微球的粒径增大^[29]。

3 聚苯乙烯微球的功能化

由于聚苯乙烯微球有苯环的存在,可以发生功能化反应,获得羟基、羧基、醛基等活性官能团,拓宽了聚苯乙烯微球的应用范围^[30]。

以磺化聚苯乙烯微球为模板,查涛、宋林勇、周艺峰等采用非溶剂/溶剂界面诱导相分离的方法制备了多孔磺化聚苯乙烯(SPS)微球^[31]。研究表明多孔微球的形貌受蚀刻时间和溶剂体积比的影响。低级醇条件下,SPS的刻蚀速度会更快。不良溶剂正庚烷可以促使微球溶胀并形成多孔结构。Cai Wujin等人采用分散聚合得到PS种子微球并磺化之后,将银氨离子吸附在磺化PS微球表面,然后还原为银纳米种子,通过种子溶胀法制备得到了具有不同覆盖度的非球形金NPs包覆的PS微球^[32]。覆盖度可以通过调节生长溶液的浓度和生长时间等反应条件来实现。这种金纳米颗粒包覆的PS微球杂化复合材料可以应用到表面增强拉曼散射当中。Prasad等人使用2-氨基乙硫醇盐酸盐将羧酸官能化的PS球官能化以实现巯基封端的PS球,该球可用于化学键合金NP^[33]。Wang Wenqin等人首先通过分散聚合和随后的硝化反应制备PS微球,使其表面具有-NO₂基团,可以通过添加Na₂S₂O₄进一步还原为-NH₂基团。然后通过静电吸引将小的

金纳米颗粒作为种子附着在PS-NH₂微球的表面上。随后,将装饰有金种子的PS-NH₂微球分散到含有金属前体和还原剂的生长溶液中,最后获得PS-NH₂核/金属(金或银)壳复合材料^[34]。

4 功能化聚苯乙烯微球在污染物处理方面的应用

纯聚苯乙烯微球容易发生团聚现象,降低其吸附性能,可以对聚苯乙烯微球作表面改性处理改性来改善团聚现象,提高吸附性能。此外,与普通聚苯乙烯吸附剂相比,微米级或纳米级的交联聚苯乙烯微球具有更大的比表面积,相应的吸附效果也更好^[35]。将巯基、醌基、磺酸基等官能团接枝到聚苯乙烯微球表面,可实现对Hg²⁺、偶氮类和放射性污染物的化学吸附,增强吸附效果。

将能够与染料分子发生化学反应的醌基接枝到聚苯乙烯树脂上,能够吸附降解水质环境中的染料污染物。张华雨、许晴、牛春梅等通过Friedel-Crafts反应将5种醌基化合物接枝在氯甲基化聚苯乙烯大分子载体上,制备的5种醌基材料作为非水溶性氧化还原介体催化提高生物反硝化速率和偶氮染料脱色,可以用于去除废水中的偶氮类染料^[36]。此外,该材料在循环使用了多次后脱色率仍能保持在较低数值,表现出良好的循环使用性。

付康丽、姚明宇、钦传光等采取两步反应法将氯甲基化聚苯乙烯微球制备成了巯基聚苯乙烯树脂^[37]。巯基聚苯乙烯具有更大的比表面积、孔径和孔容,巯基水解之后呈碱性,容易与酸性的Hg²⁺形成络合物而沉淀接枝巯基的聚苯乙烯,将其用于去除废水中的汞离子(Hg²⁺),去除率接近100%,还可除去80%以上的汞蒸气。此外,捕集了Hg²⁺的巯基聚苯乙烯树脂再生处理3次后其再生率仍高达90.2%,这使得巯基聚苯乙烯树脂得以重复利用。

彭江锋、杜中杰、邹威等通过细乳液聚合法制备出粒径均一的苯乙烯(St)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)共聚微球,然后利用GMA上的活性环氧基团将有机胺接枝到纳米微球表面,并将其应用于CO₂吸附^[38]。乙二胺改性纳米微球的CO₂吸附量为2.45 mmol/g,并且吸附循环稳定性较好。陈源制备了一种用于硝基苯酚农药催化降解的纳米银聚苯乙烯微球。该材料能够高效地催化降解对硝基苯酚和甲基对硫磷农药,具有卓越的催化性能^[39]。

5 结语

单分散聚苯乙烯微球具有比表面积大、吸附能力强、机械性能好,表面易改性等优点,是一种性能优良的功能材料,近年来在生物医学、信息工程、色谱填料、污染物吸附等领域得到了广泛应用。预计未来

单分散聚苯乙烯微球的研究重点将集中在以下几个方面: (1) 探索更简单的制备方法, 合成粒径均匀、分散性好、产率高的聚苯乙烯微球; (2) 表面改性以获得吸附性能更好的功能性微球; (3) 进一步扩大应用范围。

参考文献:

- [1] VANDERHOFF J W, ELAASSER M S, KORNFELD D M, et al. The First Products Made in Space: Monodisperse Latex Particles[J]. MRS Proceedings, 1986, 87: 213.
- [2] 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): 127-130.
JIANG Yang, ZHANG Xue-jun, JIAO Cai-bin, et al. Research Progress of Monodisperse Polystyrene Microspheres[J]. Colloid and Polymer, 2015, 33(3): 127-130.
- [3] 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 and Interface Science, 2011, 361(2): 456-464.
- [4] DUBE M A, PENLIDIS A. Emulsion Terpolymerization of Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate/Vinyl Acetate: Experimental Results[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1977, 35(9): 1659-1672.
- [5] XU Bing-wen, WANG Hong, HE Yan-ping, et al. Effect of Emulsifier Concentration on the Nucleation Mechanism of Styrene Emulsion Polymerization[J]. Chemical Progress, 2014, 33 (11): 2882-2887.
- [6] XU Zu-shun, YI Chang-feng, CHENG Shi-yuan, et al. The Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide Using Poly(Methyl Methacrylate)-Graft-Polyoxyethylene as the Stabilizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(3): 528-534.
- [7] Uwu, Mnya S, Qan Y, et al. Ampholytic Terpolymers of Acrylamide with Sodium Acrylate and (2-Methacryloyloxyethyl)Trimethylammonium Chloride. Synthesis With ^{60}Co γ -Ray and Polymerization Kinetics[J]. Polymer Journal, 1999, 31(12): 1243-1246.
- [8] 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): 127-130.
JIANG Yang, ZHANG Xue-jun, JIAO Cai-bin, et al. Research Progress of Monodisperse Polystyrene Microspheres[J]. Colloid and Polymer, 2015, 33(3): 127-130.
- [9] WANG C C, KUO J F, CHEN C Y. Polymerization of Styrene Initiated by a Novel Initiator Sodium Formaldehyde Sulfoxylate and Sodium Lauryl Sulfate[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(5): 965-974.
- [10] JI Qing-xu. Study on Soap-free Emulsion Copolymerization in the Presence of Latent Solvent[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 1993(2): 113-117.
- [11] 郭林晖, 马承银, 陈红梅. 无皂乳液聚合的理论研究、制备方法及应用[J]. 化学世界, 2003, 44(1): 49-52.
GUO Lin-hui, MA Cheng-yin, CHEN Hong-mei. Theoretical Research, Preparation Method and Application of Soap-free Emulsion Polymerization[J]. World of Chemistry, 2003, 44(1): 49-52.
- [12] SONG Z, POEHLEIN G W. Particle Nucleation in Emulsifier-Free Aqueous-Phase Polymerization: Stage 1[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1989, 128(2): 486-500.
- [13] 曹同玉. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
CAO Tong-yu. The Principle, Performance and Application of Polymer Emulsion Synthesis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [14] WANG D, DIMONIE V L, SUDOL E D, et al. Effect of PVP in Dispersion and Seeded Dispersion Polymerizations[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 84(14): 2721-2732.
- [15] WANG Sheng-guang, YU Jie, LIU Yun-yun, et al. Preparation of Monodisperse Micron Polystyrene Microspheres[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2011, 17(1): 98-106.
- [16] LEE J, HA J U, CHOE S, et al. Synthesis of Highly Monodisperse Polystyrene Microspheres Via Dispersion Polymerization Using an Amphoteric Initiator[J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 298(2): 663-671.
- [17] SHEN S, SUDOL E D, ELAASSER M S. Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate: Mechanism of Particle Formation[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1994, 32(6): 1087-1100.
- [18] BRADFORD E B, VANDERHOFF J W, ALFREY T. The Use of Monodisperse Latexes in an Electron Microscope Investigation of the Mechanism of Emulsion Polymerization[J]. Journal of Colloid Science, 1956, 11(2): 135-149.
- [19] UGELSTAD J, MFUTAKAMBA H R, Mørk P C, et al. Preparation and Application of Monodisperse Polymer Particles[J]. Journal of Polymer Science Polymer Symposia, 2010, 72(1): 225-240.
- [20] OKUBO M, SHIOZAKI M, TSUJIHIRO M, et al. Preparation of Micron-size Monodisperse Polymer Particles by Seeded Polymerization Utilizing the Dynamic Monomer Swelling Method[J]. Colloid & Polymer Science, 1991, 269(3): 222-226.
- [21] YAN Jun-tao. Study on Synthesis and Properties of Functional Polystyrene Composite Particles[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [22] QI Dong-ming, ZHAO Xiao-li, CHEN Zhi-jie, et al. Preparation of Submicron Polystyrene Particles by Ultrasonic Homogeneous Micro-Suspension Polymerization[J]. Journal of Chemical Engineering, 2014, 65 (2): 744-751.
- [23] LI Kai, HARALD D H. Synthesis of Monodisperse Poly(Divinylbenzene) Microspheres[J]. Journal of

- Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2010, 31(13): 3257-3263.
- [24] GOH E C C, STOVER H D H. Cross-Linked Poly(Methacrylic Acid-co-poly (Ethylene Oxide) Methyl ether Methacrylate) Microspheres and Microgels Prepared by Precipitation Polymerization: A Morphology Study[J]. Macromolecules, 2002, 35(27): 9983-9989.
- [25] DOWNEY J S, MCISAAC G, FRANK R S, et al. Poly(Divinylbenzene) Microspheres as an Intermediate Morphology between Microgel, Macro-gel, and Coagulum in Cross-Linking Precipitation Polymerization[J]. Macromolecules, 2001, 34(13): 47-53.
- [26] 朱雯, 黄芳婷, 董观秀. 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.
ZHU Wen, HUANG Fang-ting, DONG Guan-xiu. Preparation of Monodisperse Polystyrene Microspheres by Soap-Free Emulsion Polymerization[J]. Functional Materials, 2012, 43(6): 775-778.
- [27] Reese C E, Guerrero C D, Weissman J M, et al. Synthesis of Highly Charged, Monodisperse Polystyrene Colloidal Particles for the Fabrication of Photonic Crystals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 232: 76-80.
- [28] 王三, 谢小化, 孟秀红, 等. 单分散聚苯乙烯微球的制备[J]. 化工科技, 2014, 22(2): 42-45.
WANG San, XIE Xiao-hua, MENG Xiu-hong, et al. Preparation of Monodisperse Polystyrene Microspheres[J]. Chemical Technology, 2014, 22(2): 42-45.
- [29] 李艺, 李效玉. 单分散聚苯乙烯微球的制备及其影响因素的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2004, 31(5): 53-56.
LI Yi, LI Xiao-yu. Study on the Preparation of Monodisperse Polystyrene Microspheres and Its Influencing Factors[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2004, 31(5): 53-56.
- [30] 李丝丝, 张红静, 周明, 等. 聚苯乙烯微球的功能化及其应用进展[J]. 现代化工, 2017, 37(5): 38-41.
LI Si-si, ZHANG Hong-jing, ZHOU Ming, et al. Functionalization and Application Progress of Polystyrene Microspheres[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(5): 38-41.
- [31] 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.
ZHA Tao, SONG Lin-yong, ZHOU Yi-feng, et al. Preparation of Porous Sulfonated Polystyrene Microspheres by Non-Solvent/Solvent Interface Induced Phase Separation Method[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(8): 1445-1448.
- [32] CAI W, WANG W, LU L, et al. Coating Sulfonated Polystyrene Microspheres with Highly Dense Gold Nanoparticle Shell for SERS Application[J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(8): 2023-2029.
- [33] SHI W, SAHOO Y, SWIHART M T, et al. Gold Nanoshells on Polystyrene Cores for Control of Surface Plasmon Resonance[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2005, 21(4): 1610-1617.
- [34] 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 and Physics, 2013, 142(2-3): 756-762.
- [35] 刘欢. 聚苯乙烯在工业废水处理中的应用[J]. 塑料工业, 2018, 46(12): 20-22.
LIU Huan. Application of Polystyrene in Industrial Wastewater Treatment[J]. Plastics Industry, 2018, 46(12): 20-22.
- [36] 张华雨, 许晴, 牛春梅, 等. 醌基氯甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1838-1842.
ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, et al. Preparation of Quinone Chloromethylated Polystyrene and Its Application in Wastewater Biochemical Treatment[J]. Environmental Science, 2014, 35(5): 1838-1842.
- [37] 付康丽, 姚明宇, 钦传光. 巯基聚苯乙烯树脂对 FGD 系统中 Hg^{2+} 的脱除性能[J]. 化工学报, 2016, 67(6): 2598-2604.
FU Kang-li, YAO Ming-yu, QIN Chuan-guang. The Removal Performance of Mercapto Polystyrene Resin for Hg^{2+} in FGD System[J]. CIESC Journal, 2016, 67(6): 2598-2604.
- [38] 彭江锋, 杜中杰, 邹威, 等. 氨基功能化聚苯乙烯纳米微球的制备及其 CO_2 吸附性能研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(8): 23-28.
PENG Jiang-feng, DU Zhong-jie, ZOU Wei, et al. Preparation of Amino-functionalized Polystyrene Nanospheres and Study on Its CO_2 Adsorption Properties[J]. China Plastics, 2016, 30(8): 23-28.
- [39] 陈源. 聚苯乙烯微球的制备及其在催化降解中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
CHEN Yuan. Preparation of Polystyrene Microspheres and Its Application in Catalytic Degradation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.