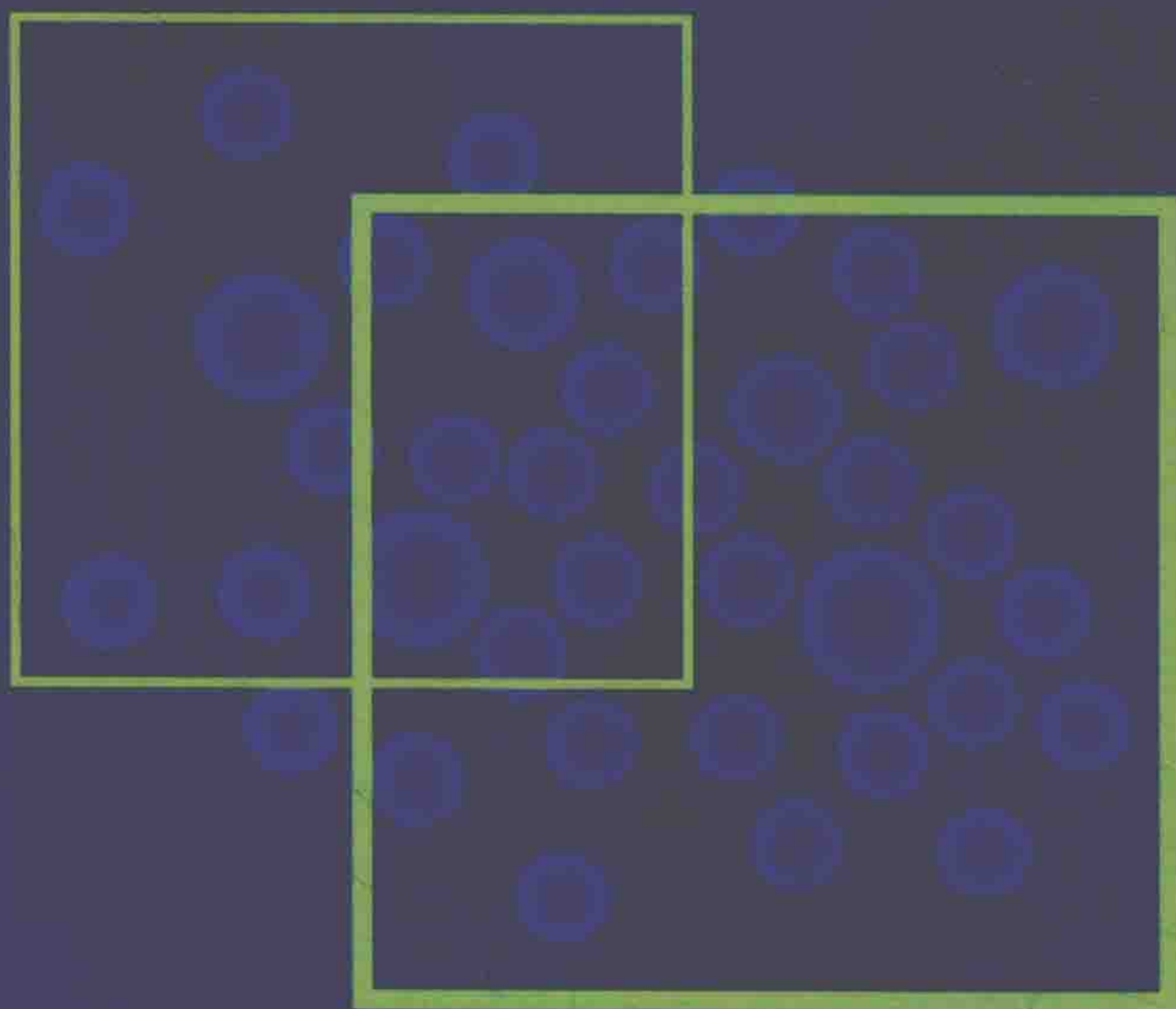


# 聚合物微球分散聚合法

## 制备、结构及性能

郑玉婴 著



科学出版社

# 聚合物微球分散聚合法制备、 结构及性能

郑玉婴 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书将对分散聚合机理、动力学、核壳结构聚合物微球的形成机理等方面的知识进行概述。详细介绍采用分散聚合技术制备核壳聚合物微球及复合纳米无机粒子,探讨微米级聚合物粒子的形态、结构、性能及尺寸控制等方面的机理和规律,并对聚合过程的动力学特征进行研究,包括分散聚合制备聚丙烯酸正丁酯、聚苯乙烯均聚物微球、聚苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物微球及其动力学等内容,为分散聚合法制备微米级聚合物微球和工业化提供理论指导与实践基础。

本书可供材料科学研究人员、工程技术人员和研究生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

聚合物微球分散聚合法制备、结构及性能 / 郑玉婴著. —北京: 科学出版社, 2017.3

ISBN 978-7-03-052355-6

I. ①聚… II. ①郑… III. ①高聚物-非金属基复合材料-研究 IV. ①TB333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 054153 号

责任编辑: 贾超 宁倩 / 责任校对: 王晓茜

责任印制: 张伟 / 封面设计: 华路天然

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 3 月第 一 版 开本: A5 (890×1240)

2017 年 3 月第一次印刷 印张: 7

字数: 170 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



# 前 言

单分散聚合物微球自 20 世纪 50 年代成功合成以来, 经过六十余年发展, 目前已成为高分子科学一个新兴的研究领域。单分散、具有不同聚合物分子量和结构形态以及在表面上有不同功能基团的聚合物微球在许多领域里有着广阔的应用前景。建立关于微球尺寸、尺寸分布以及结构控制的实验和理论平台具有非常重要的意义。分散聚合法能够一步合成微米级单分散的粒子, 产物粒径较好控制, 反应条件及反应步骤较为简单, 因此, 近年来分散聚合法受到了人们的青睐, 成为迅速发展的一种制备高分子微球和复合微球的方法。

本书叙述了分散聚合机理、分散聚合动力学、核壳结构聚合物微球的形成机理和条件。针对采用分散聚合技术制备一系列微米级窄分布、具有不同组成或内部结构的核壳聚合物微球及复合纳米无机粒子进行了详细介绍, 探讨了微米级聚合物粒子的形态、结构、性能及尺寸控制等方面的机理和规律, 研究了聚合过程的动力学特征。本书是对作者所开展部分研究工作和取得成果的详细介绍和总结。

全书共 10 章。第 1 章为绪论, 介绍了分散聚合机理、分散聚合动力学研究、核壳结构聚合物微球的形成机理和条件、聚甲基丙烯酸甲酯、纳米  $\text{SiO}_2$ 、无机纳米粒子/聚合物复合微球; 第 2 章介绍了分散聚合制备聚丙烯酸正丁酯和聚苯乙烯均聚物微球的研究; 第 3 章叙述了分散聚合制备聚苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物微球及其动力学研究; 第 4 章叙述了种子分散聚合法制备核壳结构聚合物微球研究; 第 5 章叙述了聚合物包覆纳米  $\text{CaCO}_3$  复合微球的分散聚合制备及性能研究; 第 6 章介绍了纳米二氧化硅/聚甲基丙烯酸甲酯核壳结构复合微球的制备及其聚丙烯改性研究; 第 7 章介绍了聚甲基丙烯酸甲酯/纳米二氧化硅核壳结构复合微球的制备及其聚丙烯

改性应用；第 8 章介绍了银/介孔纳米二氧化钛复合微球的制备及其抗菌性能研究；第 9 章介绍了聚甲基丙烯酸甲酯/纳米二氧化硅/银复合微球的制备及其在聚丙烯中的增韧抗菌应用；第 10 章为本书的一些结论。本书为分散聚合法制备微米级聚合物微球和工业化提供理论指导与实践基础。

在编写过程中，博士研究生张星和硕士研究生林涛提供了研究工作内容，对本书的内容和研究成果付出了努力，做出了贡献，在此表示由衷的谢意。

由于作者水平有限，书中难免有不妥和疏漏之处，敬请读者批评指正。

著 者

2017 年 2 月



# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 聚合物微球的应用研究进展和制备方法	2
1.2.1 聚合物微球的应用研究进展	2
1.2.2 微米级聚合物微球的制备方法	6
1.3 分散聚合	8
1.3.1 分散聚合研究进展	8
1.3.2 分散聚合机理	10
1.3.3 分散聚合过程中影响微球粒径和粒径分布的因素	14
1.3.4 分散聚合动力学研究	17
1.4 核壳结构聚合物微球	20
1.4.1 核壳结构聚合物微球的制备方法	21
1.4.2 核壳结构聚合物微球的形态	22
1.4.3 核壳结构聚合物微球的形成机理和条件	23
1.4.4 种子分散聚合法制备微米级核壳结构微球的研究	28
1.5 聚甲基丙烯酸甲酯	34
1.5.1 聚甲基丙烯酸甲酯树脂概述	34
1.5.2 聚甲基丙烯酸甲酯树脂的应用	36
1.6 纳米 SiO <sub>2</sub>	36
1.6.1 纳米 SiO <sub>2</sub> 的结构特性	36
1.6.2 纳米 SiO <sub>2</sub> 的化学特性	37
1.6.3 纳米 SiO <sub>2</sub> 的光学特性	38

1.6.4	纳米 SiO <sub>2</sub> 的催化特性 .....	38
1.6.5	纳米 SiO <sub>2</sub> 在塑料中的应用 .....	39
1.7	无机纳米粒子/聚合物复合微球 .....	39
1.7.1	无机纳米粒子的表面改性 .....	40
1.7.2	聚合物包覆无机纳米粒子技术及其进展 .....	41
1.7.3	分散聚合法制备纳米无机粒子微胶囊研究进展 .....	45
1.8	本书的研究目的和主要研究内容 .....	46
<b>第 2 章</b>	<b>分散聚合制备聚丙烯酸正丁酯和聚苯乙烯均聚物微球 .....</b>	<b>49</b>
2.1	引言 .....	49
2.2	聚丙烯酸正丁酯微球和聚苯乙烯微球的制备 .....	50
2.2.1	典型配方 .....	50
2.2.2	聚合方法 .....	50
2.3	聚丙烯酸正丁酯微球的制备工艺参数及性能关系 .....	51
2.3.1	改变聚合温度对转化率的影响 .....	51
2.3.2	不同分散介质极性对转化率的影响 .....	53
2.3.3	单体浓度对微球粒径及粒径分布的影响 .....	54
2.3.4	引发剂用量对微球粒径及粒径分布的影响 .....	55
2.3.5	稳定剂用量对微球平均粒径及粒径分布的影响 .....	56
2.3.6	聚丙烯酸正丁酯微球的 OM、TEM 形貌表征和 FT-IR 分析 .....	57
2.4	聚苯乙烯微球的制备工艺参数及性能 .....	58
2.4.1	搅拌方式对转化率和粒径、粒径分布的影响 .....	58
2.4.2	搅拌速率对转化率和粒径、粒径分布的影响 .....	60
2.4.3	反应中期升温 and 后期补加引发剂对转化率 和粒径、粒径分布的影响 .....	61
2.4.4	微球的 OM、TEM 形貌表征 .....	63
2.4.5	FT-IR 分析微球组成 .....	64
2.4.6	分散聚合过程中微球成长过程机理探讨 .....	65
2.5	本章小结 .....	67



第 3 章	分散聚合制备聚苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物微球及其动力学研究 .....	69
3.1	引言 .....	69
3.2	聚苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物微球制备 .....	70
3.2.1	实验配方 .....	70
3.2.2	聚苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物微球的制备 .....	71
3.3	聚苯乙烯-丙烯酸正丁酯微球的影响因素及动力学研究 .....	71
3.3.1	单体组成比的影响及微球的 SEM、DSC、GPC 和 FT-IR 表征 .....	71
3.3.2	分散介质极性对共聚微球粒径及转化率的影响 .....	76
3.3.3	聚合温度对共聚微球粒径及转化率的影响 .....	78
3.3.4	稳定剂浓度对共聚微球粒径及转化率的影响 .....	80
3.3.5	引发剂浓度对共聚微球粒径及转化率的影响 .....	82
3.3.6	单体总浓度对共聚微球粒径及转化率的影响 .....	84
3.3.7	共聚微球的 $^1\text{H-NMR}$ 表征 .....	86
3.4	加入功能单体丙烯酸对共聚微球及转化率的影响 .....	87
3.4.1	丙烯酸含量对动力学曲线和微球粒径的影响 .....	87
3.4.2	微球组成分析 .....	89
3.5	本章小结 .....	90
第 4 章	种子分散聚合法制备核壳结构聚合物微球 .....	92
4.1	引言 .....	92
4.2	核壳结构聚合物微球的制备 .....	93
4.2.1	实验配方 .....	93
4.2.2	核壳结构聚合物微球的制备方案 .....	94
4.3	聚丙烯酸正丁酯/聚苯乙烯核壳聚合物微球的制备和表征 .....	94
4.3.1	具有不同交联度的聚丙烯酸正丁酯种子微球的制备 .....	94



4.3.2	第二单体加入量对产物的影响 .....	97
4.3.3	种子交联度对 SDP 产物结构形态的影响 .....	101
4.3.4	第二单体加料方式对产物结构形态的影响 .....	103
4.3.5	半连续加料法中第二单体滴加速度对产物结构形态的影响 .....	105
4.3.6	聚丙烯酸正丁酯/聚苯乙烯核壳聚合物的链迁移现象 .....	106
4.3.7	聚丙烯酸正丁酯/聚苯乙烯的 TGA、XPS 和 FT-IR 表征 .....	107
4.4	聚(丙烯酸正丁酯-苯乙烯)/聚苯乙烯核壳结构聚合物微球的制备 .....	112
4.4.1	稳定剂补加量对产物粒径及其分布的影响 .....	113
4.4.2	补加不同极性的分散介质对产物核壳结构形态的影响 .....	114
4.4.3	不同组成比的共聚物种子制备的核壳结构聚合物微球 .....	115
4.4.4	引发剂补加方式对产物核壳形态的影响 .....	118
4.4.5	聚(丙烯酸正丁酯-苯乙烯)/聚苯乙烯的 TGA 表征 .....	120
4.5	本章小结 .....	120
<b>第 5 章</b>	<b>聚合物包覆纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合微球的分散聚合制备及性能 .....</b>	<b>122</b>
5.1	引言 .....	122
5.2	聚合物包覆纳米 CaCO <sub>3</sub> 复合微球的制备 .....	124
5.2.1	实验配方 .....	124
5.2.2	聚合物包覆纳米 CaCO <sub>3</sub> 复合粒子的制备方法 ..	124
5.2.3	PP 复合材料的制备 .....	125
5.2.4	分析与测试方法 .....	125
5.3	聚合物包覆改性纳米 CaCO <sub>3</sub> .....	126

5.3.1	纳米 $\text{CaCO}_3$ 表面疏水改性前后的包覆效果对比 .....	126
5.3.2	乙醇-水混合介质的组成比对包覆效果的影响 .....	128
5.3.3	引发剂用量对复合粒子的影响 .....	129
5.3.4	稳定剂用量对复合粒子的影响 .....	130
5.3.5	纳米 $\text{CaCO}_3$ 用量对包覆效果的影响及 TGA 表征 .....	131
5.3.6	共聚单体组成比对包覆率和稳定包覆率的影响 .....	136
5.3.7	单体加料方式对复合粒子结构形态的影响及 TEM 表征 .....	137
5.3.8	加入交联剂后的复合粒子形态 .....	140
5.4	聚合物包覆纳米 $\text{CaCO}_3$ 复合微球的性能与表征 .....	140
5.4.1	复合微球的耐酸性测试 .....	140
5.4.2	复合微球的 XRD 表征 .....	141
5.4.3	复合微球的 TGA 表征 .....	142
5.4.4	抽提后的 $\text{CaCO}_3$ 复合微球的 EA 分析 .....	144
5.4.5	抽提后的 $\text{CaCO}_3$ 复合微球的 FT-IR 分析 .....	144
5.5	聚合物包覆纳米 $\text{CaCO}_3$ 复合微球的形成机理 .....	146
5.6	聚合物包覆纳米 $\text{CaCO}_3$ 复合微球填充聚丙烯复合材料性能的初步研究 .....	147
5.6.1	聚丙烯复合材料的力学性能 .....	147
5.6.2	聚丙烯复合材料的热变形温度 .....	150
5.6.3	聚丙烯复合材料的 XRD 和 SEM 表征 .....	150
5.7	本章小结 .....	152
第 6 章	纳米二氧化硅/聚甲基丙烯酸甲酯核壳结构复合微球的制备及其聚丙烯改性研究 .....	154
6.1	引言 .....	154
6.2	$\text{SiO}_2/\text{PMMA}$ 复合微球的制备 .....	155



6.2.1	SiO <sub>2</sub> /PMMA 复合微球的制备步骤	155
6.2.2	SiO <sub>2</sub> /PMMA 复合微球的制备工艺路线	156
6.3	SiO <sub>2</sub> /PMMA 复合微球的表征	157
6.3.1	SiO <sub>2</sub> /PMMA 复合微球的透射电镜分析	157
6.3.2	改性纳米 SiO <sub>2</sub> 和 SiO <sub>2</sub> /PMMA 复合微球的红外 光谱分析	157
6.3.3	SiO <sub>2</sub> /PMMA 复合微球的热重分析	159
6.3.4	SiO <sub>2</sub> /PMMA/PP 复合材料的力学性能分析	159
6.4	本章小结	160
<b>第 7 章</b>	<b>聚甲基丙烯酸甲酯/纳米 SiO<sub>2</sub> 核壳结构复合微球的制备 及其聚丙烯改性应用</b>	<b>161</b>
7.1	引言	161
7.2	PMMA/SiO <sub>2</sub> 复合微球的合成	161
7.2.1	PMMA/SiO <sub>2</sub> 复合微球的合成步骤	161
7.2.2	PMMA/SiO <sub>2</sub> 复合微球的合成工艺路线	162
7.3	PMMA/SiO <sub>2</sub> 复合微球的表征	163
7.3.1	PMMA/SiO <sub>2</sub> 复合微球的透射电镜分析	163
7.3.2	PMMA/SiO <sub>2</sub> 复合微球的红外光谱分析	165
7.3.3	PMMA/SiO <sub>2</sub> 复合微球的热重分析	165
7.3.4	PMMA/SiO <sub>2</sub> /PP 复合材料的力学性能分析	166
7.4	本章小结	166
<b>第 8 章</b>	<b>银/介孔纳米二氧化钛复合微球的制备及其抗菌性能 研究</b>	<b>168</b>
8.1	引言	168
8.2	银/介孔纳米二氧化钛复合微球的制备	169
8.2.1	银/介孔纳米二氧化钛复合微球制备步骤	169
8.2.2	银/介孔纳米二氧化钛合成工艺路线	169
8.3	银/介孔纳米二氧化钛复合微球的表征	170



8.3.1	银/介孔纳米二氧化钛复合微球的荧光显微镜分析 .....	170
8.3.2	银/介孔纳米二氧化钛复合微球的紫外-可见光谱分析 .....	171
8.3.3	银/介孔纳米二氧化钛复合微球的扫描能谱分析 .....	172
8.3.4	银/介孔纳米二氧化钛复合微球的透射电镜分析 .....	172
8.3.5	银/介孔纳米二氧化钛复合微球的抗菌性能测试 .....	173
8.4	本章小结 .....	175
<b>第 9 章</b>	<b>聚甲基丙烯酸甲酯/纳米二氧化硅/银复合微球的制备及其在聚丙烯中的增韧抗菌应用 .....</b>	<b>176</b>
9.1	引言 .....	176
9.2	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的制备 .....	177
9.2.1	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的制备步骤 .....	177
9.2.2	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的合成路线 .....	178
9.2.3	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag/PP 复合材料的加工工艺路线 .....	178
9.3	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的表征及性能测试 .....	179
9.3.1	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的荧光显微镜分析 .....	179
9.3.2	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的透射电镜分析 .....	179
9.3.3	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的红外光谱分析 .....	180
9.3.4	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的紫外-可见光谱分析 .....	181
9.3.5	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的扫描能谱分析 .....	181
9.3.6	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag 复合微球的 XRD 分析 .....	182
9.3.7	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag/PP 的力学性能测试 .....	183
9.3.8	PMMA/SiO <sub>2</sub> /Ag/PP 复合材料的抗菌能力测试 .....	184
9.4	本章小结 .....	184

第 10 章 结论 .....	186
参考文献 .....	191
索引 .....	209

# 第1章 绪 论

## 1.1 引 言

聚合物微球是指粒径在纳米级至微米级，形状为球状或其他几何体的聚合物材料或聚合物复合材料。其形貌可以是多种多样的，包括实心、空心、多孔、哑铃形、洋葱形等。聚合物微球包含微囊（也称为微胶囊），微囊通常是指微球中间包埋了某种特殊物质的微球。在20世纪50年代，Vanderhoff和Bradford成功地合成了单分散的聚合物微球<sup>[1]</sup>，为高分子科学开辟了一个新的研究领域。这些单分散、具有不同聚合物分子量、不同结构形态以及在表面上有不同功能基团的聚合物微球在许多领域里有着广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。单分散微米级聚合物微球已经在磁性材料<sup>[3,4]</sup>、生物化学<sup>[5]</sup>、固定化酶、高效离子交换树脂<sup>[6]</sup>、固相合成载体、色谱填料、高档涂料、特种黏合剂以及微电子、液晶材料等多种科学技术领域里得到了广泛应用，而且还在某些其他高新技术领域也显示出了良好的应用前景<sup>[7]</sup>。在这些应用中，材料的设计和合成、粒径和粒径均一性的控制以及微球结构的精密控制是决定产品性能的关键问题。

单分散微米级粒子的尺寸介于常规乳液聚合制得的粒子(0.05~0.7 $\mu\text{m}$ )<sup>[8-10]</sup>和悬浮聚合得到的粒子(50~1000 $\mu\text{m}$ )之间<sup>[11,12]</sup>，细乳液聚合<sup>[13]</sup>、无皂乳液聚合<sup>[14]</sup>等方法也不能得到粒径在数微米范围内的微球。

分散聚合(dispersion polymerization)技术于20世纪70年代初由英国ICI公司的科研人员首先提出来。当时由于乙烯基树脂涂料和丙烯酸酯树脂涂料成膜时分散相浓度较低，需多次涂布。为了克服这一缺点，英国ICI公司采用有机溶剂作为介质，用固体含量高且稳定



的胶态分散体系来取代传统涂料，目的是在烃类溶剂中直接制备稳定的聚合物粒子，用来代替把聚合物分散成稳定乳胶的技术<sup>[15,16]</sup>。分散聚合制备的微球粒径分布在  $0.1\sim 15\mu\text{m}$ ，通常产物分子量低于  $2.0\times 10^5$ <sup>[17,18]</sup>。只要控制好稳定剂和溶剂等条件，就既可以制备疏水性微球，也可以制备亲水性微球。采用分散聚合方法能够一步合成微米级单分散的粒子，产物粒径较好控制，反应条件及反应步骤较为简单，因此，近年来分散聚合受到了人们的青睐，成为迅速发展的一种制备高分子微球和复合微球的方法。

## 1.2 聚合物微球的应用研究进展和制备方法

### 1.2.1 聚合物微球的应用研究进展

近年来，具有不同表面基团、内部结构的聚合物微球以及复合纳米粒子微球的制备技术取得了长足的进步<sup>[19-21]</sup>。这些功能微球可以作为构筑基元，广泛用作许多材料的填料，从而赋予传统材料新的、特殊的物理化学性质；可以用作微存储器，存储和保护特定物质并可以实现其可控释放，从而在药物、化妆品活性组分缓释等领域得到应用。基于其良好的自组装性能，单分散聚合物微球可以制备胶体晶体，胶体晶体及其反相大孔材料的周期有序结构和特殊光学性质，使其在光禁带材料、光通信、光电子器件等方面显示出诱人的应用前景<sup>[22]</sup>。由于微球和微囊的重要性已广受重视，目前国际上对微球和微囊的研究迅速增加，研究内容主要有以下三个方面。

#### 1. 表面富集功能基团的聚合物微球

在聚合物微球表面引入不同的功能基团，如羟基(—OH)、羧基(—COOH)、磺酸基(—SO<sub>3</sub>H)、氨基(—NH<sub>2</sub>)、酰氨基(—CONH—)等基团，不仅可以改善聚合物微球的稳定性和生物相容性<sup>[23,24]</sup>，还可以赋予它们特殊的性能，使其在涂料、光电材料及生物医用领域得到更广泛的应用。



目前,制备带有功能基团的乳胶粒子或复合结构粒子的方法有三种<sup>[25]</sup>:其一,在聚合体系中加入少量带有功能基团的单体进行共聚;其二,选择亲水性或活性差别很大的单体进行共聚;其三,采用种子聚合法,即在第一阶段聚合产物存在下进行第二阶段聚合,对于许多不能直接制备带有功能基团的粒子的单体来说可以采用此法。

孙志强<sup>[22,26]</sup>及其研究小组采用苯乙烯作为主要单体,以甲基丙烯酸或丙烯酸为功能单体,采用无皂乳液聚合方法制备了表面富集羧基的单分散聚合物微球。实验中发现聚合过程中加入的功能单体的极性要强于主要单体的,从而导致功能单体的羧基基团有在微球表面富集的趋势。

Kang 等<sup>[27,28]</sup>利用无皂乳液聚合方法制备了甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸的共聚物微球,这些微球表面带有丰富的羧基基团,具有良好的水溶液稳定性和生物相容性。他们实现了胰岛素分子在此类微球表面的共价键固定。

基于沉淀聚合方法, Yang 等<sup>[29,30]</sup>发展了一种蒸馏沉淀聚合法,即在溶剂蒸馏过程中引发聚合,制备聚合物微球。通过加入不同的功能单体,制备了表面带有羧基、吡啶基、氨基、巯基等多种功能基团的微球,并研究了带有不同功能基团的微球在金属纳米粒子固载及反应催化等方面的应用<sup>[31]</sup>。

## 2. 核壳结构复合微球

核壳结构复合微球包括核壳结构微球、微胶囊、空心微球及其他一些复杂结构的微球。下面将分别介绍它们的应用研究进展。

### 1) 核壳聚合物微球

核壳聚合物微球是指由两种或者两种以上单体通过种子乳液聚合等核壳聚合技术而获得的一类聚合物复合粒子。核壳聚合物微球具有一些可贵和难得的优点,例如,它能够在不增加原料成本的基础上,使粒子的内部和外部分别富集不同成分,显示出特殊的双层或者多层结构,核与壳分别具有不同的功能。由于核壳聚合物微球



的核、壳之间可能存在接枝、互穿或者离子键合，它不同于一般的共聚物或聚合物共混物，微球的核壳结构化可以显著提高聚合物的耐磨、耐水、耐候、抗污、防辐射性能以及扩张强度、抗冲击度和黏结强度，改善其透明性，并可显著降低最低成膜温度，改善加工性能。

核壳聚合物常采用种子乳液聚合得到，因此它首先被利用在涂料和黏合剂的改性上。例如，具有核壳结构的聚苯乙烯/聚丙烯酸酯的乳液可作为上光涂料；丙烯酸酯核壳聚合物乳液作为塑料的压敏黏合剂；用核壳聚合物改性环氧树脂黏合剂能降低内应力，提高黏结强度和抗冲击性。在胶黏剂领域的微球技术进步很快。例如，核为尿醛树脂，壳为聚丙烯酸酯的胶黏剂，核层材料用于增加胶黏剂涂膜的强度，而壳层用于显示黏性。Okubo 等<sup>[32]</sup>通过控制核壳型微球的结构，开发了感温性黏结材料，通过加热可以使涂层表面的黏性消失，或使没有黏性的涂层表面产生黏性。

核壳聚合物微球比较传统的应用领域是作为塑料的抗冲击改性剂<sup>[33]</sup>。聚氯乙烯树脂(PVC)的抗冲击性能很差，直接采用一般的抗冲击改性剂聚丁二烯(PBD)橡胶微球不容易混合均匀，因为二者相容性差而容易产生相分离。而采用聚丁二烯(PBD)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)核壳微球作为PVC的抗冲改性剂，由于壳层PMMA的极性较高，与PVC的共混性较好，可以克服因PBD极性低而与PVC相容性差的缺点，使PVC的抗冲性能大大提高<sup>[33]</sup>。张宝昌等<sup>[34]</sup>利用种子乳液聚合方法，合成了核壳聚合物聚丁二烯接枝聚苯乙烯粒子，同时在壳层组分中引入了乳化沥青成分，与丁苯橡胶(SBR)协同共混改性沥青。通过对改性后沥青的低温延度、高温储存稳定性以及橡胶相在基质沥青中分散状态的分析，证明了这是一种高、低温性能均较好的改性沥青。

液晶显示器越来越多地被使用在交通工具内，由于颠簸厉害会造成液晶间隔材料——微球在玻璃板内的移动而影响显示清晰度。因此可以制备核壳型微球，壳部由黏结性材料组成，通过热处理的方法使微球与玻璃板之间产生牢固的黏结<sup>[33]</sup>。