

伽玛射线辐照种子溶胀聚合 制备话梅型和核桃型聚合物微球

李冰心^{1,2} 汪谟贞^{1,2} 葛学武^{1,2}

¹ (中国科学院软物质化学重点实验室 合肥 230026)

² (中国科学技术大学高分子材料科学与工程系 合肥 230026)

摘要 制备了微米级的磺化交联聚苯乙烯(SCPS)微球, 并作为种子微球, 将其分散在水/苯乙烯二元混合体系中, 经过单体溶胀后, 再利用⁶⁰Co γ -射线引发聚合, 得到具有粗糙表面的聚合物微球。研究了 SCPS 种子微球中交联剂(二乙烯基苯)含量和磺化度对最终微球形貌的影响。结果表明, SCPS 种子微球的磺化度和交联度较小时, 形成类似核桃型微球, 随着这两者的增加, 将转变成类似话梅型微球, 并且微球形貌在一定范围内与剂量率无关(44–108 Gy·min⁻¹)。本工作为可控制备具有粗糙表面和比表面积 of 的聚合物微球提供了一种高效简便的方法。

关键词 磺化交联聚苯乙烯微球, 种子溶胀聚合, γ -射线辐照, 核桃型微球, 话梅型微球

中图分类号 O621.3+92, TL13

随着人们对聚合物材料功能化需求的不断提高, 对聚合物微球的形貌控制研究备受重视, 因为聚合物微球的形态结构直接决定着其功能和应用。近年来有许多形态特异的聚合物微球的制备方法的报道, 如各向异性微球(Janus 微球、碟形粒子或表面结构特异的聚合物微球)、树莓型微球、多孔微球等^[1-13]。由于结构的特殊性, 这些微球在自组装、催化负载、响应性材料、生物、磁性材料等方面都有着广泛的应用前景^[14-16]。但是, 由于热力学因素的限制, 一般制备的微球大多数都是圆球型, 且表面光滑。因此, 制备特殊表面形貌的微球长久以来对科研工作者都是十分具有挑战性的工作。特殊形貌的聚合物微球通常是通过对圆球修饰改性制备, 如高尔夫球型、雪人型、蘑菇帽型微球等等^[17-19]。Wang 等^[20]发现, 当交联聚苯乙烯(PS)微球在 4-乙烯基吡啶(4VP)乳液中溶胀后, 再引发 4VP 聚合时, 通过调节聚合温度, 可以制备出一系列形貌可控聚合物微球。因为不同温度下聚合导致的相分离, 会在交联 PS 种子微球的表面引入不同的凸起, 从而得到像爆米花型、NH₃ 分子型、H₂O 分子型以及蘑菇型的 PS/P4VP 复合微球。Song 等^[21]在进行混合单体(苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸)

的乳液聚合过程中, 改变交联剂二乙烯基苯的加入方式, 一步就能制备出球型、花椰菜型(Cauliflower-like)和具有单一凹穴(Single-cavity)的聚合物微球, 这些可调结构的微球在自组装及功能膜方面有着重要的潜在应用价值。

PS 微球可以很方便的使用磺化试剂(如浓硫酸)进行适度磺化, 将亲水性的磺酸根引入微球表面及内部。这种磺化 PS(Sulfonated polystyrene, SPS)微球既包含疏水的 PS 链, 又含有水溶性的磺酸根, 因此, 在水/有机单体的混合体系中具有独特的溶胀溶解行为。葛学武课题组利用这一性质, 以 SPS 微球为模板, 在不同的溶胀和聚合条件下, 制备出多种多孔的特殊形貌的聚合物微球, 如笼空微球^[10-11]、多孔微球^[12]、海绵状聚合物材料^[22], 以及海葵型有机/无机复合微球等^[23]。本文将微米尺寸的磺化交联聚苯乙烯(SCPS)微球为种子微球, 使之在水/苯乙烯(St)中溶胀之后, 通过钴-60 γ -射线辐照引发 St 聚合, 利用种子微球溶胀和单体聚合过程中微球内部发生的水、聚合物的相分离, 一步法制备具备不同表面粗糙度的多孔 SCPS 微球。相对于光滑表面的微球, 本工作制备的微球具有更大的比表面积, 同时微球内部和表面还含有大量的孔结构和磺酸根官

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51073146, 21074122, 51103143, 51173175)和 2010 中央高校基本科研业务费专项资金资助

第一作者: 李冰心, 女, 1989 年 1 月出生, 2013 年 11 月于中国科学技术大学获理学硕士学位

通讯作者: 汪谟贞, 女, 博士, 副教授, E-mail: pstwmz@ustc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2013-09-09, 修回 2013-10-23

能团,因而在分子吸附和可控释放领域具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯乙烯(St,化学纯,使用前经减压蒸馏精制,低温保存)、偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, K30, 97%)、无水乙醇(99.5%)、浓硫酸(98%)、聚乙烯醇(PVA)、十二烷基磺酸钠

(SDS)均购于上海化学试剂公司。二乙烯基苯(DVB, 55%)购于 Sigma-Aldrich 公司。钴-60 放射源(中国科技大学钴源辐照室)活度为 2.04×10^{15} Bq, 剂量率用 Fricke 剂量计标定。

1.2 话梅型和核桃型磺化交联聚苯乙烯微球的制备

话梅型和核桃型 SCPS 微球的制备过程见图 1。主要分为两部分,一是 SCPS 微球的制备,二是以 SCPS 微球为种子的 γ -射线辐照种子溶胀聚合。

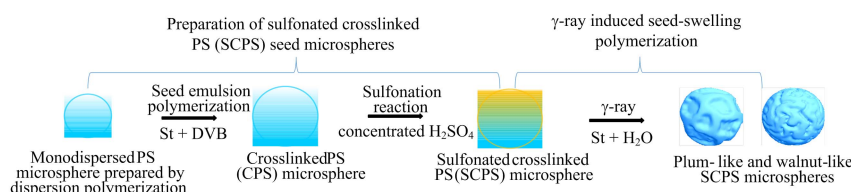


图 1 话梅型和核桃型 SCPS 微球制备过程示意图
Fig.1 Illustration of the preparation process of plum-like and walnut-like SCPS microspheres

1.2.1 单分散 PS 种子微球的制备

单分散 PS 种子微球采用分散聚合法制备^[24]。将 1.1 g PVP 超声分散溶解在 75.0 g 无水乙醇和 3.0 g 蒸馏水的混合溶液中。将此溶液倒入装有搅拌器的三口烧瓶中,加入溶有 0.3 g AIBN 的 23 g St 单体,搅拌混合,并通氮气 30 min 以除去体系中的溶解氧,升温至 70 °C 反应 20 h。反应得到的乳白色微球用无水乙醇、蒸馏水离心洗涤($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min)各 3 次,真空干燥(40 °C)。

1.2.2 交联聚苯乙烯(CPS)微球的制备

将 0.02 g AIBN 溶于 1 g 含有 DVB 的 St 溶液中,用浓度 0.25% 的 SDS 溶液 60 mL 超声乳化均匀。再将 1.2.1 中制备的 PS 微球 0.5 g 作为种子,加入到上述乳液中。在设定温度下磁力搅拌 15 h,使得种子微球能充分被单体溶胀。机械搅拌同时往体系中加 50 mL 浓度 1% 的 PVA 溶液,并通氮气 30 min,升温至 70 °C 反应 10 h。产物用无水乙醇、蒸馏水离心洗涤($2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min)各 3 次,真空干燥(40 °C)。

1.2.3 SCPS 微球的制备

将 0.2 g 上述得到的 CPS 微球置于单口烧瓶中,加入 8 mL 98% 浓硫酸,超声分散均匀后置于 40 °C 油浴中,分别反应 5 h 和 10 h。反应结束后在冰水浴中用 10 倍于浓硫酸体积的蒸馏水稀释,得到的

SCPS 微球先加乙醇离心分离($2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min),之后再用乙醇、蒸馏水分别洗涤 3 次,真空干燥。

1.2.4 γ -射线辐照种子溶胀聚合制备话梅型和核桃型 SCPS 微球

将 0.05 g 上述 SCPS 微球置于辐照瓶中,加入 10 mL 去离子水,超声 2 min 使之分散均匀,然后加入 0.05 g St 单体。磁力搅拌 24 h 使 SCPS 微球被单体充分溶胀,通氮气 10 min 以除去水中的溶解氧,密封后放入钴源室辐射引发聚合反应。总吸收剂量为 45 kGy,剂量率为 $35 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ 。产物用无水乙醇离心分离($5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min)后,分散于乙醇中。

1.3 乳胶粒的形貌表征

聚合物微球的形貌通过透射电子显微镜(TEM, JEOL2011(H-7650)100 kV)和扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM6700 5.0 kV)观察。SCPS 微球表面的 S 元素含量,由 X-射线光电子能谱法(XPS, SCALAB 250)测量(真空度: 5×10^{-9} Pa),X-射线源为 Al K α 射线(1486.6 eV)。SCPS 微球、水和苯乙烯混合体系液滴形貌用带有 Nikon COOLPIX4500 高分辨数字 CCD 的照相机的 OLYMPUS BX41 光学显微镜(OM)观察。聚合物微球平均粒径(D_n)使用 Adobe Photoshop CS3 软件从 SEM 照片上至少选取 100 个微球测量获得。重均粒径(D_w)和单分散系数(PDI)由以下公式计算(n_i 是直径为 D_i 的微球个数):

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}; D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}; PDI = \frac{D_w}{D_n}。$$

最终产物聚合物微球的比表面积用氮气吸附法测定 (Micromeritics Tristar II 3020 M V1.03 analyzer)。样品经 60 °C 脱气 300 min 后, 置于液氮中, 测定不同低压下 (0.005–0.994 p/p_0) 所吸附的氮气体积, 并应用 BET (Brunauer-emmett-teller) 理论计算出比表面积。

2 结果与讨论

2.1 以 SCPS 微球为种子的辐照种子溶胀聚合

为得到粒径均一的 SCPS 种子微球, 分 3 步进行: (1) 采用分散聚合制备粒径均一的非交联 PS 微球; (2) 以此微球为种子, 用 St 和一定比例 DVB 的混合物作为溶胀单体, 进行种子乳液聚合, 得到均一的 CPS 微球; (3) 将制备的 CPS 微球浸没在浓硫酸中处理一定时间, 即得到不同磺化度的 SCPS 微球。

球。以上各步所得到的聚合物微球的形貌如图 2 所示。

首先, 我们得到了平均粒径为 2.72 μm 的非交联 PS 微球, 且粒径的单分散性很好 ($PDI = 1.03$), 如图 2a 所示。接下来, 用 St 和 DVB 溶胀 PS 微球, 聚合后得到的 CPS 微球平均粒径增加 (3.10 μm), 并且仍保持良好的单分散性 (见图 2b)。磺化后得到的 SCPS 微球粒径和表面形貌变化不大, 如图 2c 所示。

为了研究交联种子微球的磺化对最终种子溶胀聚合得到的微球形貌的影响, 我们分别将上述制备的 SCPS 微球和 CPS 微球, 在含有 St 的水溶液中 (CPS 微球亲水性差, 在水中很难分散, 需加入少量 SDS), 室温溶胀 24 h 后, 用 γ -射线辐照引发聚合, 得到的聚合物微球形貌如图 3 所示。采用辐照引发聚合的优点在于, 反应可以在室温进行, 从而防止种子微球在高温下溶解, 而不能保持立体形貌, 同时又不会将化学引发剂引入到体系中。

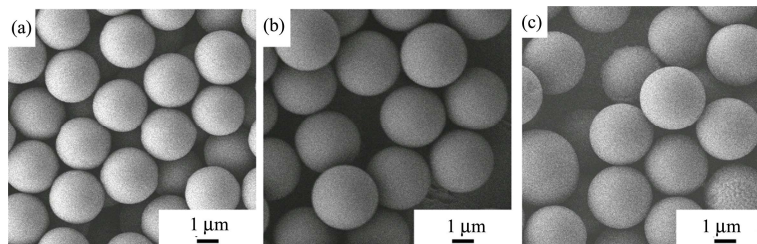


图 2 SCPS 种子微球制备过程中各步得到的聚合物微球形貌 SEM 图: 分散聚合得到的非交联 PS 微球(a), 种子乳液聚合得到的 CPS 微球(b)和 CPS 微球磺化后得到的 SCPS 微球(c)

Fig.2 SEM images of polymer microspheres obtained from each step in the preparation process of SCPS seed microspheres: non-crosslinked PS microspheres prepared by dispersion polymerization(a), CPS microspheres prepared by seed emulsion polymerization(b), and SCPS microspheres obtained after the CPS microspheres were sulfonated in concentrated sulfuric acid (c)

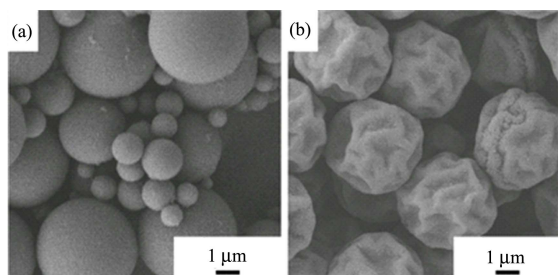


图 3 以 CPS 微球(a)和 SCPS 微球(b)为种子的辐照种子聚合得到的聚合物微球 SEM 形貌图

(St 为溶胀单体, 单体/种子质量比为 1:1, 室温)

Fig.3 SEM images of polymer microspheres obtained from γ -ray irradiation induced seed polymerization in the present of CPS seed microspheres(a) and SCPS seed microspheres (b) (The swelling monomer: styrene; the weight ratio of seed to monomer: 1:1; the swelling temperature: room temperature)

从图 3a 可以看到, CPS 种子微球在经过 St 单

体溶胀, 并经 γ -射线照射后, 得到两种尺寸不同且表面光滑的微球。尺寸较大的微球平均粒径 4.42 μm , 粒径分布较窄 ($PDI = 1.03$), 这应为 CPS 种子微球经 St 溶胀聚合后的产物。而尺寸较小的微球粒径在 1–2 μm 之间, 且分布很宽, 这应为分布在水相中的 St 液滴在辐照条件下, 二次成核生成的 PS 微球。在实验条件下, 这是一个经典的种子聚合过程。但如果以 SCPS 微球作为种子微球, 在相同的溶胀和聚合条件下, 却得到形貌完全不同的聚合物微球, 如图 3b, 表面布满褶皱, 类似话梅型, 平均粒径与图 3a 中尺寸较大的微球相当, 但单分散性却很好 ($PDI = 1.02$)。与图 2a 相比, 这种特殊的表面形貌的形成与种子微球表面分布的磺酸根密切相关。

首先, SCPS 微球表面同时具有疏水的 PS 长链和亲水性很强的磺酸根基团, 因此 SCPS 微球本身就具有两亲性, 很容易在水中均匀分散, 无须任何乳化剂的帮助。而 CPS 微球在没有 SDS 存在时, 即使在磁力搅拌和超声分散的共同作用下, 也无法在水中均匀分散, 而是聚集到磁子表面。SCPS 微球的两亲性也可使其在水中起到类似乳化剂的作用。图 4 的 OM 照片显示了当含有 SCPS 种子微球的水溶液与含有 St 的水溶液混合时, 混合液中分散相的形态变化过程。

在最初的混合过程中(图 4a), 可以看到分散着许多 10 μm 左右的大液滴。这是两亲性的 SCPS 微球稳定的单体液滴, 即 Pickering 液滴。由于 St

是 PS 的良溶剂, 随着混合时间的延长, St 会逐渐溶胀 SCPS 微球, 从而导致单体液滴内 St 含量慢慢减小, 而 SCPS 微球的尺寸却在逐步增大。当此过程进行到一定程度后, Pickering 液滴的稳定性被破坏, 导致液滴解体, 因此混合 50 min 后(图 4b), 体系中的大液滴已大部分消失, 取而代之的是很微小的粒子, 这应为 Pickering 液滴解体后重新分散到水溶液中的溶胀 SCPS 微球。这些小粒子从体系中离心分离后, 其形貌如图 5b 所示。相比最初的 SCPS 种子微球(如图 5a), 溶胀 15 h 后的 SCPS 微球表面能明显地看到有凹槽。 γ -射线辐照引发单体聚合后, 表面的沟壑结构仍能保留并更加突出, 如图 5c 所示。

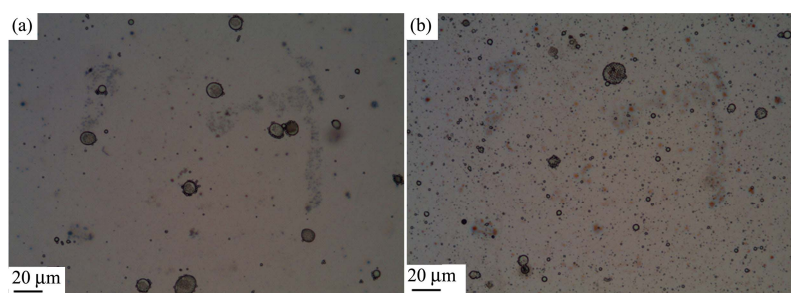


图 4 含有 SCPS 种子微球(DVB 含量为 2%, 磺化时间 10 h)和 St 的水溶液混合体系随时间变化的光学显微镜照片 (a)混合 5 min 后, (b)混合 50 min 后

Fig.4 Optical observation of the aqueous mixture containing SCPS seed microspheres and St monomer after being reserved for 5 min (a) and 50 min (b). (The DVB content and sulfonation time for SCPS seed microspheres are 2% and 10 h, respectively)

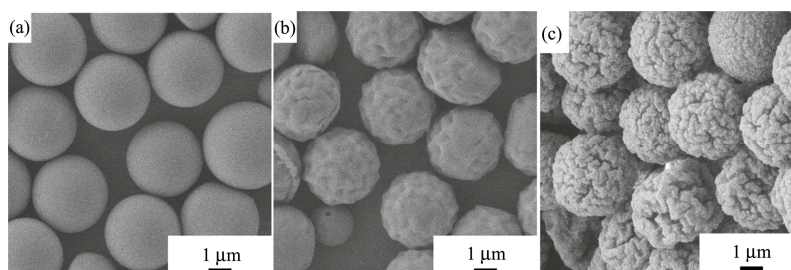


图 5 SCPS 种子微球(a)及其在含 St 单体的水中溶胀 15 h 后(b)和 γ -射线引发 St 单体聚合后(c)的 SEM 形貌图

Fig.5 SEM images of SCPS seed microspheres (a), SCPS seed microspheres swollen by St in water for 15 h (b), and then irradiated by γ -rays (c)

2.2 交联剂 DVB 含量对最终聚合物微球形貌的影响

DVB 含量越高, 得到的 SCPS 种子微球的交联密度就越高。图 6 显示的是不同 DVB 含量的 SCPS 种子微球经溶胀聚合后得到的表面具有不同褶皱程度的 PS 微球。从图 6 可知, 随着 DVB 含量的增加, 最终产物的形貌由表面具有类似核桃仁的很多细小

沟槽(图 6a-c)(BET 法测得微球的比表面积为 $2.6196 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 逐渐转变为具有较大塌陷区域, 类似话梅型微球(图 6d)(BET 法测得微球的比表面积为 $2.7431 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。显然, 种子微球的交联程度越高, 则溶胀聚合后得到的微球表面塌缩程度越高。

2.3 磺化度对最终聚合物形貌的影响

SCPS 微球的磺化度在一定的时间范围内会随

着磺化时间的增加而增大。因此，我们用不同磺化时间得到的 SCPS 微球为种子，观察辐射种子溶胀聚合后所得聚合物微球的形貌变化，以此考察种子微球的磺化度对最终聚合物微球形貌的影响。图 7 显示了不同 DVB 含量，且磺化时间分别为 5 h 和 10 h 的 SCPS 微球作为种子，得到的聚合物微球的形貌。从上下图对比可以看出，在相同的 DVB 含量下，随着 SCPS 微球磺化时间增加，最终微球表面沟槽变多变深，说明微球表面的沟壑的形成与磺酸根的存在密切相关。磺化时间增加使 SCPS 微球中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团含量增加，一方面 SCPS 微球在溶胀

过程中，表面磺化度较高的磺化 PS 链会向水中扩散，在微球表面刻蚀出较多较深的空隙。同时由于磺酸根强烈的亲水性以及 SCPS 微球被 St 溶胀，因而水分子也在向 SCPS 微球内部扩散^[23,25]。扩散进 SCPS 微球内部的水相可以被两亲性的磺化 PS 链稳定。内部水相会随磺化度增加和溶胀时间延长而增大。当 St 单体聚合时，由于交联 SCPS 微球的网络弹性力的变化，导致生成的聚合物向内部水相挤出，而由于弹性交联网络的存在，使得生成的聚合物微球表面向内部塌缩。因此磺化度和交联度增加有利于最终形成话梅型微球。

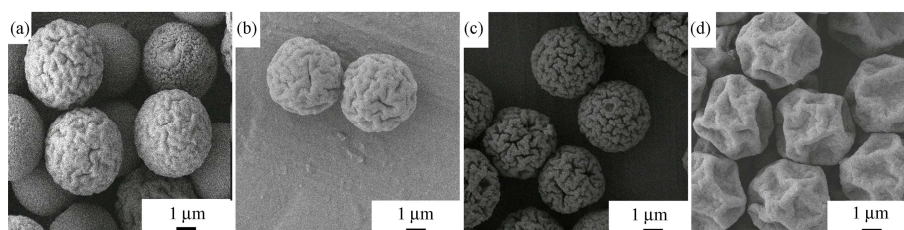


图 6 以不同重量分数 DVB 的 SCPS 微球为种子得到的表面布满褶皱的聚合物微球 SEM 形貌图
(a)0.5%、(b)1%、(c)2.0%和(d)3.0%(所有种子微球的磺化时间均为 10 h，之后在室温溶胀 15 h)

Fig.6 SEM images of polymer microspheres with grooved surface obtained from SCSP microspheres with different weight fraction DVB: (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2.0%, and (d) 3.0% (The sulfonated time of all the SCPS seed microspheres was 10 h. Then the SCPS seeds were swollen by St in water for 15 h at room temperature)

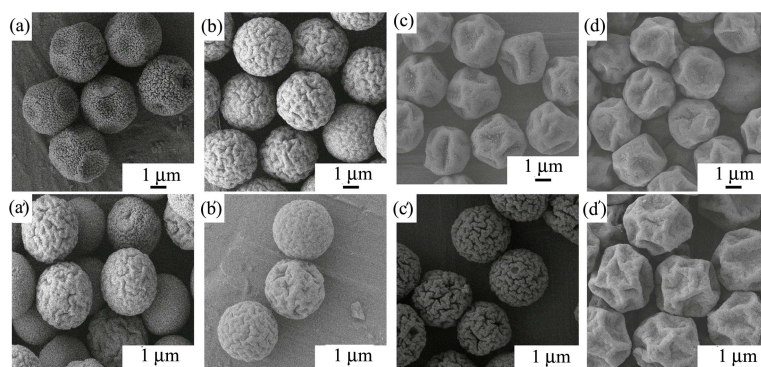


图 7 以磺化时间分别为 5 h(a-d)和 10 h(a'-d')的 SCPS 微球为种子制备的聚合物微球 SEM 形貌图
SCPS 种子微球中所含的 DVB 含量从 a(a')至 d(d')依次为 0.5%、1.0%、2.0%和 3.0%

Fig.7 SEM images of polymer microspheres with grooved surface fabricated from SCSP microspheres with different sulfonation time of 5 h (a-d) and 10 h (a'-d'). The contents of DVB in SCPS seed microspheres from a (a') to d (d') were 0.5%, 1.0%, 2.0% and 3.0 % in order

2.4 剂量率对最终聚合物形貌的影响

一般来说，剂量率增大，St 的聚合反应速率也会增加，这可能会影响到种子微球内新生成聚合物的相分离速度，从而影响聚合物微球形貌。为了研究 St 聚合反应速率对最终产物形貌的影响，我们将相同的 SCPS 种子微球用 St 溶胀 24 h 后通氮气并密

封，在不同的剂量率下辐照引发聚合反应，产物离心洗涤后得到的形貌见图 8。从图 8 可知，在选定的剂量率范围内($44\text{--}108\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$)，St 的聚合反应速率对最终微球的尺寸和表面形貌都没有明显的影响。这意味着在一定的剂量率范围内，可以任意选定聚合速率，而不会对微球形貌造成明显的影响。

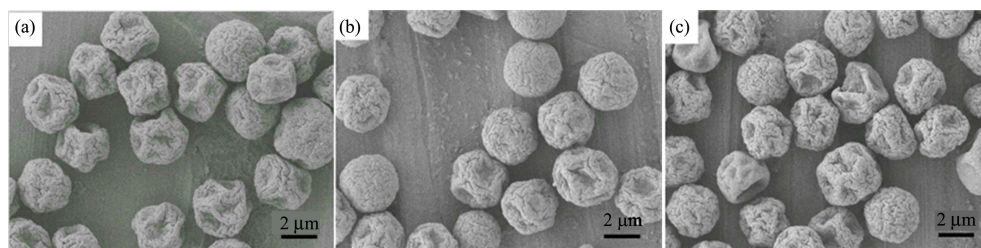


图8 不同吸收剂量率下 γ -射线辐照引发种子聚合得到的表面具有沟槽的SCPS微球SEM形貌图
(a)44 Gy·min⁻¹, (b)78 Gy·min⁻¹, (c)108 Gy·min⁻¹(总吸收剂量为100 kGy)

Fig.8 SEM images of SCPS microspheres with grooved surface fabricated by γ -ray irradiation induced seed-swelling emulsion polymerization at different dose rates: (a) 44 Gy·min⁻¹, (b) 78 Gy·min⁻¹, and (c) 108 Gy·min⁻¹ (Total absorbed dose is 100 kGy)

3 结论

SCPS 微球在水/St 二元混合体系中会发生单体溶胀和水分子向微球内部渗透的过程,再利用钴-60 γ -射线引发单体聚合,可得到具有粗糙表面的聚合物微球。微球表面的粗糙形貌由 DVB 含量和磺化度来调控。当 SCPS 种子微球的磺化度和/或交联度较小时将形成类似核桃型微球,而随着两者的增加,将转变成类似话梅型微球。这种具有粗糙表面的聚合物微球制备方法简单、高效,而且在一定剂量率范围内(44–108 Gy·min⁻¹)均可实现,且形貌与剂量率无关。由于粗糙的表面相对光滑的表面具有更大的比表面积,以及内部的多孔结构,使其在需要大的比表面积的吸附和负载领域有着潜在的应用。

参考文献

- Kim J W, Larsen R J, Weitz D A. Uniform nonspherical colloidal particles with tunable shapes [J]. *Advanced Materials*, 2007, **19**(15): 2005-2009.
- Fujibayashi T, Okubo M. Preparation and thermodynamic stability of micron-sized, monodisperse composite polymer particles of disc-like shapes by seeded dispersion polymerization [J]. *Langmuir*, 2007, **23**(15): 7958-7962.
- Trindade A C, Canejo J P, Patricio P, *et al.* Hierarchical wrinkling on elastomeric Janus spheres [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(41): 22044-22049.
- Zhao D, Qiu D. One-pot synthesis of highly folded microparticles by suspension polymerization [J]. *Langmuir*, 2011, **27**(21): 12771-12774.
- Bahadur J, Sen D, Mazumder S, *et al.* Control of buckling in colloidal droplets during evaporation-induced assembly of nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2012, **28**(3): 1914-1923.
- Agrawal M, Gupta S, Stamm M. Recent developments in fabrication and applications of colloid based composite particles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(3): 615-627.
- Xu D Z, Wang M Z, Ge X W, *et al.* Fabrication of raspberry SiO₂/polystyrene particles and superhydrophobic particulate film with high adhesive force [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(12): 5784-5791.
- Okubo M, Ichikawa K, Fujimura M. Production of multi-hollow polymer microspheres by stepwise alkali/acid method II. Alkali treatment process [J]. *Colloid Polymer and Science*, 1991, **269**(12): 1257-1262.
- Kobayashi H, Miyanaga E, Okubo M. Preparation of multihollow polymer particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier [J]. *Langmuir*, 2007, **23**(17): 8703-8708.
- He X D, Ge X W, Liu H R, *et al.* Synthesis of cage-like polymer microspheres with hollow core/porous shell structures by self-assembly of latex particles at the emulsion droplet interface [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(5): 5891-5892.
- He X D, Ge X W, Liu H R, *et al.* Cage-like polymer microspheres with hollow core/porous shell structures [J]. *Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry*, 2007, **45**(5): 933-941.
- Yuan Q, Yang L B, Wang M Z, *et al.* The mechanism of the formation of multihollow polymer spheres through sulfonated polystyrene particles [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(5): 2729-2735.
- Ge X P, Wang M Z, Wang H, *et al.* Novel walnut-like multihollow polymer particles: synthesis and morphology control [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(3): 1635-1641.
- Liu Y D, Fang F F, Choi H J. Core-shell structured semiconducting pmma/polyaniline snowman-like anisotropic microparticles and their electrorheology [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(15): 12849-12854.
- Zhang L, Zhang F, Dong W F, *et al.* Magnetic-mesoporous

- Janus nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2011, **47**(4): 1225-1227.
- 16 Wang F W, Liu H R, Zhang J D, *et al.* Synthesis of snowman-like magnetic/nonmagnetic nanocomposite asymmetric particles via seeded emulsion polymerization initiated by gamma-ray radiation [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, **50**(22): 4599-4611.
 - 17 Konishi N, Fujibayashi T, Tanaka T, *et al.* Effects of properties of the surface layer of seed particles on the formation of golf ball-like polymer particles by seeded dispersion polymerization [J]. *Polymer Journal*, 2010, **42**(1): 66-71.
 - 18 Parvole J, Chaduc I, Ako K, *et al.* Efficient synthesis of snowman- and dumbbell-like silica/polymer anisotropic heterodimers through emulsion polymerization using a surface-anchored cationic initiator [J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(17): 7009-7018.
 - 19 Xu LA, Li H, Jiang X, *et al.* Synthesis of amphiphilic mushroom cap-shaped colloidal particles towards fabrication of anisotropic colloidal crystals [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, **31**(16): 1422-1426.
 - 20 Yang M, Wang G, Ma H. An efficient approach for production of polystyrene/poly(4-vinylpyridine) particles with various morphologies based on dynamic control [J]. *Chemical Communications*, 2011, **47**(3): 911-913.
 - 21 Huang Y, Liu M, Wang J, *et al.* Controllable underwater oil-adhesion-interface films assembled from nonspherical particles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(23): 4436-4441.
 - 22 Ji X, Wang M Z, Xu D Z, *et al.* Fabrication and morphology of spongelike polymer material based on cross-linked sulfonated polystyrene particles [J]. *Langmuir*, 2012, **28**(13): 5498-5502.
 - 23 Ji X, Wang M Z, Ge X W, *et al.* Synthesis of anisotropic polymer/inorganic particles via asymmetric swelling-dissolving process [J]. *Langmuir*, 2013, **29**(4): 1010-1016.
 - 24 Lu Y Y, Elaasser M S, Vanderhoff J W. Dispersion polymerization of styrene in ethanol-monomer partitioning behavior and locus of polymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1988, **26**(6): 1187-1203.
 - 25 Geise G M, Lee H S, Miller D J, *et al.* Water purification by membranes: The role of polymer science [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, **48**(15): 1685-1718.

Synthesis of plum-like and walnut-like polymer microspheres by gamma-ray irradiation induced seed-swelling polymerization

LI Bingxin^{1,2} WANG Mozhen^{1,2} GE Xuewu^{1,2}

¹(CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Hefei 230026, China)

²(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT In this work, micron-scaled sulfonated crosslinked polystyrene (SCPS) microspheres were prepared, and dispersed in water/styrene binary mixture as seed microspheres. The system was irradiated by ⁶⁰Co γ -rays after single-body swelled, and SCPS microspheres with grooved surface were fabricated. Two parameters, the content of crosslinking agent (DVB) and the sulfonation degree of the original SCPS seed microspheres, which influenced the final microspheres facial morphology were studied. The results show that walnut-like microspheres would be formed when the above two parameters are low, and plum-like microspheres prevail with increase of these two parameters. However, the special facial morphology has nothing to do with a certain dose rate range at 44–108 Gy·min⁻¹. This work provides a facile and effective way to prepare polymer microspheres with roughness surface.

KEYWORDS Sulfonated crosslinked polystyrene microspheres, Seed-swelling polymerization, γ -ray irradiation, Plum-like polymer microspheres, Walnut-like polymer microspheres

CLC O621.3+92, TL13