辐射冷冻乳液聚合制备多孔聚合物微球

陈凤, 江蒙, 汪谟贞*, 葛学武*

中国科学院软物质化学重点实验室, 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: pstwmz@ustc.edu.cn; xwge@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-03-05; 接受日期: 2018-04-16; 网络版发表日期: 2018-07-02

国家自然科学基金(编号: 51573174, 51473152, 51773189)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: WK3450000001, WK3450000004)资助项目

摘要 本文研究了常规苯乙烯乳液和苯乙烯细乳液在两种不同冷冻条件下, 即液氮冷冻和 -20°C 冰箱冷冻过程中乳液体系稳定性的变化, 以及 γ 射线辐射引发冷冻乳液中单体聚合得到的聚苯乙烯微球的形貌, 并探讨了形貌形成机制. 结果表明, 乳液在 -20°C 冰箱中冷冻过程中乳液稳定性破坏, 单体出现分层现象. 而液氮冷冻可以保持冷冻前的乳液相态结构. γ 射线辐射可以引发冻乳液中苯乙烯聚合, 聚合过程中体系经历了从O/W乳液向W/O/W多重乳液的转变, 最终形成粒径分布较宽, 直径为 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 的泡孔状多孔PS微球. 本工作不仅为低温聚合技术提供了新思路, 也为多孔聚合物微球材料的制备提供了新方法.

关键词 辐射聚合, 冷冻乳液, 多孔微球, 多重乳液, 聚苯乙烯

1 引言

辐射乳液聚合是指利用高能射线(如 ^{60}Co γ 射线)与水分子或单体分子相互作用产生的活性自由基($\cdot\text{OH}$ 或单体自由基)引发的乳液聚合^[1]. 辐射乳液聚合与传统化学引发乳液聚合相比, 除了无需添加化学引发剂和调节乳液pH外, 还具有可在低温下进行^[2]、聚合反应速率可通过调节辐射剂量率控制以及所得粒子尺寸和相对分子质量分布比较窄的优点^[3], 因而目前已有广泛的工业应用. 近年来, 特殊形貌的功能聚合物微球的设计合成成为乳液聚合应用研究的热点, 辐射乳液聚合体系的独有特点也受到了研究者的高度关注. 辐射乳液聚合可以在室温下合成多种形貌的多孔聚合物微球材料. 例如, Ge等利用辐射乳液聚合先合

成单分散聚苯乙烯(PS)微球, 再对其进行适当的磺化, 以此磺化聚苯乙烯(SPS)微球为起始原料并结合不同的致孔机理, 设计不同的乳液体系, 制备出不同尺寸和形貌的笼空状(cagelike)大孔聚合物微球^[4-6]、话梅状(pulm-like)^[7]和核桃仁状(walnut-like)^[8]多孔聚合物微球. Liu等利用高能 γ 射线引发高内相乳液(HIPE)聚合, 制备出多种功能性互穿多孔聚合物^[9,10]以及聚合物/无机纳米粒子复合材料^[11,12]. 尽管目前几乎所有的辐射聚合工作都在室温下进行, 但实际上, 早有研究发现, 在更低的温度下, 如冰点以下, 水分子在高能射线作用下能够被激发和发生解离. 水辐解的辐射化学产额($G_{(-\text{H}_2\text{O})}$)通常随温度下降而减少. 20°C 时, 中性液态水的 $G_{(-\text{H}_2\text{O})}$ 为 $0.43\ \mu\text{mol/J}$, 当温度降至 -10°C 时, $G_{(-\text{H}_2\text{O})}$ 为 $0.35\ \mu\text{mol/J}$, 再往下降至 -78°C 时, $G_{(-\text{H}_2\text{O})}$ 为 $0.1\ \mu\text{mol/J}$ ^[13,14].

引用格式: Chen F, Jiang M, Wang M, Ge X. Preparation of multi-hollow polystyrene microspheres by radiation-induced frozen emulsion polymerization. *Sci Sin Chem*, 2018, 48: 1123–1130, doi: 10.1360/N032018-00042

吸收和发射光谱技术以及电子顺磁共振(ESR)技术均已证实冰在受到 γ 射线辐照后有自由基生成^[15,16], 当温度高于 -50°C 时, 水分子辐解产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基可以在固体中扩散^[13]. 这意味着 γ 射线辐射低温冷冻的乳液体系, 在冰中产生的自由基有可能引发单体的聚合(如苯乙烯的凝固点为 -30.6°C , 高于 -50°C). 但显然在低温下, 由于水辐解产额的下降以及物质扩散缓慢, 辐射聚合的速率相比常温下有所下降. 此外聚合过程中, 乳液各组分所处的相态也在发生变化, 因此聚合反应过程以及产物的形貌与室温下也应有所不同, 其规律对拓展聚合物的低温合成方法以及功能材料的制备具有重要意义. 但到目前为止, 冰点以下, 即冷冻乳液的辐射聚合尚未有报道, 亟需开展相关的研究.

本文以经典的苯乙烯(St)乳液体系为研究对象(St的 G 值很低, 可以忽略由单体本身辐解产生的自由基引发的聚合反应), 研究了乳液冷冻条件, 乳液组成和辐照条件对辐射冷冻乳液聚合产物形貌的影响, 并对多孔聚苯乙烯微球的形成机理进行了讨论.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

苯乙烯(St, 化学纯)、十二烷基硫酸钠(SDS, 化学纯)和分析纯乙醇均购于国药集团化学试剂有限公司(中国). 苾(95%)和正十六烷(HD, 98%)购于萨恩化学技术(上海)有限公司(中国). 苯乙烯使用前经碱性氧化铝层析色谱柱纯化, 置于 -20°C 冰箱中保存备用. 所有实验均使用去离子水.

聚合产物的形貌用扫描电子显微镜(SEM, JEOLJSM-6700, 10 kV, 日本)和透射电子显微镜(TEM, Hitachi H-7650, 100 kV, 日本)表征. 样品预先超声分散在乙醇中, 再将分散液滴到铜网上, 待乙醇挥发后直接进行TEM观察. 进行SEM观察前, 样品的乙醇分散液先滴到硅片上, 待溶剂晾干后, 进行蒸金处理. 聚合前后乳液体系中分散相的尺寸及分布由动态光散射仪(DLS, Malvern Zetasizer NanoZS-2S90, 英国)测定. 聚合前乳液用St饱和水溶液稀释后再进行测定; 而聚合后乳液测定前用无水乙醇稀释. 乳液体系的光学显微照片由附带高分辨CCD摄像机(Leica EC3, 日本)的光学显微镜(Leica公司DM 1000)得到. 加入苾的乳液用荧光显微镜(OLYMPUS IX71, 日本)观察.

2.2 实验方法

量取30 mL不同摩尔浓度的SDS溶液倒入100 mL烧杯中. 将3.00 g St逐滴加入烧杯后, 用保鲜膜封口, 置于超声分散仪(AS3120, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司, 中国)中, 超声分散10 min得均匀乳液. 将制备的每个乳液样品分成等体积3份(每份中含单体1 g), 一份用液氮冷冻, 第二份在 -20°C 冰箱中冷冻. 两种条件下得到的冻乳液迅速移入 -5°C 的冰盐浴中, 并立即用 ^{60}Co γ 射线辐照. 第三份作为对比, 不进行冷冻处理, 在室温下通 N_2 除氧后直接用 ^{60}Co γ 射线辐照. 上述3份样品的辐照条件相同, 吸收剂量率为50 Gy/min (FeSO_4 剂量计标定), 吸收剂量为48 kGy.

辐照后的样品常温放置化冻后, 用乙醇稀释, 再放入离心机(HC-2518, 安徽中科中佳科学仪器有限公司, 中国)中, 将聚合产物离心分离(8000 r/min). 将离心管上层清液倒出至干净试管中, 用无水乙醇稀释后, 利用紫外光谱测定吸收波长为247 nm的吸收峰强度, 按图1所示工作曲线确定苯乙烯的浓度^[17].

根据式(1)计算聚合反应单体转化率(X):

$$X = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, C_0 为聚合前乳液中苯乙烯的初始浓度(0.865 mol/L), C 为聚合后体系中苯乙烯浓度.

离心管下层的固体产物用乙醇洗涤、离心分离, 反复3次, 最后在 40°C 鼓风烘箱中烘干至恒重, 称量产

图1 紫外光谱法测定苯乙烯浓度的工作曲线

Figure 1 The UV-vis working curve for the determination of the concentration of styrene.

物质质量, 记为 m_p . 由于本实验中乳化剂基本可以清洗干净, 因此根据以下公式计算聚合反应产率(Y):

$$Y = \frac{m_p}{m_0} \times 100\%, \quad (2)$$

上式中, m_0 为聚合前乳液中St的质量(1 g).

3 结果与讨论

3.1 不同冷冻条件下的乳液稳定性

苯乙烯的凝固点为 -30.6°C , SDS的Krafft点为 8°C , 因此苯乙烯乳液从室温(20°C 左右)进行冷冻的过程中, 溶剂水先于苯乙烯凝固, 同时乳化剂SDS稳定作用也在下降, 因此冷冻条件对最终冻乳液的形貌乃至最终辐射聚合产物的形貌有着至关重要的影响. 本工作中, 不同SDS含量的乳液在室温下超声分散均匀(图2(a))后, 分别在两种条件下冷冻, 即将乳液直接用液氮冷冻; 以及在 -20°C 冰箱中冷冻. 对比图2(b, c)中冻乳液的外观可以看到, 用液氮冷冻形成的冻乳液仍然是一个均一的体系(图2(b)); 而在 -20°C 冰箱中形成的冻乳液呈现不均匀的乳白色, 出现分相的现象(图2(c)). 以上两种冻乳液置于室温自然解冻后, 其外观分别如图2(d, e)所示, 液氮冷冻的冻乳液解冻后仍为均匀的乳白色. 对比图2(d)中解冻乳液和图2(a)中冷冻前乳液的光学显微镜照片也可看出, 液氮冷冻再解冻后的乳液除了液滴的尺寸稍有增加外, 基本相态结构并没有出现明显的变化. 但冰箱冷冻的冻乳液解冻后几乎都已分层. 这说明在液氮冷冻(-196°C)的条件下, 巨大的温差使整个乳液体系中各组分还来不及分相, 分子运动即被冻结, 因此乳液体系得以保持冷冻前的乳液形貌, 成为冻乳液. 但在 -20°C 的冷冻环境中, 乳液冷冻过程较为缓慢, 因此在降温过程中乳液的稳定性被破坏, 出现相分离, 最终乳液分层失去原有的形貌.

3.2 辐射冷冻乳液聚合制备聚苯乙烯微球

为了保证冻乳液开始辐照时不解冻, 冻乳液样品迅速转移至 -5°C 冰盐浴后, 立即置于 γ 射线辐射场中. 图3为不同浓度SDS稳定的St乳液分别经液氮和 -20°C 冰箱冷冻后, 用 γ 射线辐射引发聚合得到的聚苯乙烯(PS)产物形貌, 并与常温下辐射乳液聚合得到的PS微球形貌进行对比. 虽然两种冷冻条件下的冻乳液外观

图2 不同SDS含量的苯乙烯乳液在室温(a), 用液氮(b)和 -20°C 冰箱(c)冷冻, 再自然解冻后(d, e)的外观及乳液光学显微镜照片(网络版彩色)

Figure 2 Digital photos and optical microscopy images of styrene emulsion with different concentration of SDS under different conditions: at room temperature (a); frozen in liquid nitrogen (b); frozen in refrigerator at -20°C (c); defrosted emulsion at room temperature (d); and defrosted emulsion at room temperature (e) (color online).

看起来稳定性不同, 但低温辐射冷冻乳液聚合后得到的都是微球形状的产物(PS微球), 不过两种冻乳液聚合得到的PS微球形貌却完全不同, 最终单体转化率(X)也有所差别. 液氮冷冻的冻乳液辐射聚合得到的PS微球粒径为 $1\sim 20\ \mu\text{m}$, 分布很宽, X 为12.6%, 微球的产率(Y)为2.9%. 值得注意的是, 微球表面分布着很多 $100\sim 500\ \text{nm}$ 的孔洞(图3(a, b)). 进一步用TEM可以看到, PS微球内部也呈现出一种泡孔状的多孔结构(图3(b)插图). 而在 -20°C 冰箱中冷冻的乳液经 γ 射线辐照后, 得到的却是粒径分布较为均匀, 约为 $100\ \text{nm}$ 的实心PS微球(图3(c, d)), DLS表征的平均粒径为 $71\ \text{nm}$, X 仅为3.2%, Y 也仅为0.3%. 作为对比可以看到, 常温下的辐射乳液聚合制备的均为实心PS微球(图3(e, f)), 其粒径为 $100\sim 500\ \text{nm}$, 产率高达30.5%. 冷冻乳液

图 3 不同浓度SDS稳定的St乳液分别经液氮(a, b)和 -20°C 冰箱(c, d)冷冻后, 以及常温下(e, f)用 γ 射线辐射引发聚合得到的PS微球形貌

Figure 3 TEM and SEM images of PS microspheres prepared by γ -ray radiation-induced polymerization of St in emulsions with different concentration of SDS under different conditions: frozen in liquid nitrogen (a, b); frozen in refrigerator at -20°C (c, d); and at room temperature (e, f).

聚合中单体转化率和产率相对常温聚合低很多的原因显然与水辐解产物的辐射化学产额随温度下降而减少有关^[13,14]。此外, 乳液中乳化剂SDS的浓度在8~20 mmol/L时, SDS浓度变化对辐射冷冻乳液聚合产物形貌几乎没有影响。

3.3 辐射冷冻乳液聚合形成多孔PS微球机理探讨

常温乳液放入 -20°C 冰箱冷冻过程中, 由于St单体的凝固点为 -30.6°C , 因此在这种冷冻条件下, 当温度下降, SDS溶解度减小, 溶剂水在凝固的同时, St单体液滴相还具有一定的流动性, 这导致乳液在冷冻过程中, 乳液的稳定性遭到破坏, St油相与溶剂水相出现宏观的相分离, 即分层。当冻乳液在 -5°C 受到 γ 射线辐照

后, 在冰中产生的自由基扩散到St界面, 才能引发聚合反应, 聚合放出的热使界面处冰融化, 流动的油相在乳化剂作用下形成小液滴, 聚合反应与乳液体系类似, 因而形成纳米级的实心PS微球。由于单体与水相彻底分离, 两相界面面积大大减少, 反应温度又低, 使得这种界面聚合反应速度缓慢, 单体转化率极低。

但放入液氮中冷冻时, 由于温度远低于St的凝固点, 极快的冷冻速度使冻乳液基本保持了原有的相结构形态和组成分布。当冻乳液在 -5°C 受到 γ 射线辐照后, St相在逐步解冻的同时, 在冰中产生的自由基也会扩散到St相边界引发聚合反应, 一旦聚合反应发生, 聚合热的释放^[18]使界面处的冰解冻成液态水, 同时也加快了单体相的解冻。此时有两种情形, 可能导致油相

体积增大同时在聚合形成的微球内部产生孔洞结构。

第一种情形是随着聚合热的释放, 局部单体相和周围水相解冻, 解冻的St相流动聚并, 形成更大的单体液滴。而低温下St聚合速度缓慢, 在所研究的吸收剂量范围内, 单体转化率很低, 液滴内大部分单体在辐照结束后还没有聚合, 在后续产物烘干过程中, 单体挥发形成内部多孔结构。

第二种情形是随着聚合热的释放, 处于相界面处的SDS溶于少量解冻的液态水中, 重新发挥乳化剂的作用, 使这些少量的水形成稳定的水滴分布在聚合反应发生的油相中, 形成了油包水(W/O)的稳定乳液。随着聚合反应的进行, St相解冻, 越来越多的水滴在乳化剂的稳定作用下, 扩散进入St相中, 使溶胀了PS链的单体相体积逐渐增大, 体系最终成为W/O/W的多重乳液状态, 如图4所示。聚合反应结束后, 将微球内部的水相加热挥发后, 即形成了泡孔状多孔聚合物微球。由于多重乳液中水相的形成受扩散控制, 因而微球以及孔洞的尺寸分布较宽。

为确定上述两种过程哪一种主要是主要的多孔微球形成机制, 在乳液中加入了极少量的一种疏水荧光物质——芘, 由于其不溶于水, 只存在油相中, 这样在荧光显微镜下, 就能区分出乳液中水相和油相。图5即为加入芘的液氮冷冻乳液辐照后的乳液荧光显微镜照片。可以清晰地看见微米级的亮色微球中分布着很多的圆形黑色小相区, 这说明这些黑色小相区里面不含芘, 应为水相。进而说明, 在辐射冷冻乳液聚合的过程中, 主要经历多重乳液的过程, 从而得到的是微米级的泡孔状多孔聚合物微球。

3.4 辐射冷冻细乳液聚合

常规单体乳液体系中由于Ostwald熟化效应, 存在单体的扩散, 导致乳液体系的不稳定。1973年, 美国Lehigh大学Ugelstad等^[19]发现当乳化剂的用量在临界胶束浓度(CMC)以下, 体系中加入少量疏水性物质如十六烷(HD)作为助稳定剂, 利用液滴内不溶于水的助稳定剂形成的渗透压抑制Ostwald熟化效应, 可以形成稳定的、只有直径为100~500 nm的单体液滴, 而几乎不存在胶束的细乳液(miniemulsion)体系。细乳液聚合则被认为是液滴成核机制^[20,21], 每一个液滴相当于一个独立的微型反应器, 实现了液滴到聚合物粒子间一对一的复制^[3]。

用HD作为助稳定剂(含量为单体的4%), SDS为乳化剂(浓度为5 mmol/L; SDS的CMC为8 mmol/L)的St细乳液在液氮中冷冻(图6(b))、再解冻(图6(d)), 细乳液外观看起来均为均一体系, 没有分层现象出现。但在-20℃冰箱中冷冻时, 尽管细乳液中乳化剂含量低于CMC值, 依然出现了单体分层现象(图6(c)), 解冻后乳液完全分层(图6(e))。这说明细乳液在冷冻过程中发生的变化与常规乳液相似。

上述两种冷冻条件下得到的冷冻细乳液, 用与常规乳液相同的 γ 射线辐照条件引发聚合反应, 得到的聚合产物形貌如图7所示。图7(a)清楚地显示出, 辐射冷冻细乳液聚合得到的产物仍然是泡孔状多孔PS微球, 微球的尺寸及其分布与相同单体含量的辐射冷冻常规乳液没有明显的区别, 这说明无论是冷冻常规乳液还是冷冻细乳液体系, 在低温辐射引发聚合的过程中均经历从O/W体系向W/O/W多重乳液体系转变的过程,

图4 辐射冷冻乳液聚合制备多孔PS微球原理示意图(网络版彩色)

Figure 4 The schematic illustration of the formation of multi-hollow PS microspheres during radiation-induced frozen emulsion polymerization (color online).

图5 加入芘的液氮冷冻乳液辐照后的乳液荧光显微镜照片(SDS浓度为20 mmol/L)(网络版彩色)

Figure 5 Fluorescence microscopy image of the styrene emulsion containing pyrene after being frozen in liquid nitrogen and irradiated by γ -ray (the concentration of SDS is 20 mmol/L) (color online).

最终形成粒径分布较宽且远大于初始乳液液滴尺寸的泡孔状多孔聚合物微球。图7(b, c)表明, 冷冻过程中分相的细乳液, 在低温辐射引发聚合得到的产物(图7(b))基本上和常温下细乳液辐射聚合(图7(c))得到的PS微球几乎没有差别, 都是均一的实心PS微球, 前者DLS测得的平均粒径为140.4 nm, 后者为141.7 nm, 均与聚合前通过DLS测得的细乳液液滴的平均直径142.0 nm接近, 体现出通常细乳液液滴成核的特征。

4 结论

在冰点以下, 高能射线辐射可以引发冷冻乳液中单体的聚合, 形成的聚合物微球形貌与冷冻乳液中的相态结构相关, 即与乳液冷冻条件相关。常规苯乙烯

图6 苯乙烯细乳液在室温(a), 用液氮(b)和-20℃冰箱(c)冷冻, 再自然解冻后(d, e)的外观

Figure 6 The appearance of styrene miniemulsion under different conditions: at room temperature (a); frozen in liquid nitrogen (b); frozen in refrigerator at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c); and the corresponding defrosted emulsions (d, e) at room temperature.

乳液和苯乙烯细乳液在冰箱中冷冻($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)时, 冷冻速度较慢, 且环境温度高于苯乙烯单体的凝固点, 因而在冷冻过程中随着乳化剂溶解度下降以及水的凝固, 乳液体系稳定性被破坏, 单体与水出现分层现象。辐射引发冻乳液聚合得到的PS微球形貌基本与常温下的辐射乳液和细乳液聚合产物相同。但用液氮冷冻乳液时, 巨大的温差使整个乳液体系中所有分子的运动被迅速冻结, 因此冻乳液保持了冷冻前的乳液相态结构, 在低温辐射引发聚合的过程中乳液经历了从O/W体系向W/O/W多重乳液体系的转变, 最终形成粒径分布

图7 St细乳液分别经液氮(a)和-20℃冰箱(b)冷冻后, 以及常温下(c)用γ射线辐射引发聚合得到的PS微球形貌

Figure 7 TEM and SEM of PS microspheres prepared by γ -ray radiation-induced polymerization of St in a miniemulsion under different conditions: frozen in liquid nitrogen (a); frozen in refrigerator at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b); and at room temperature (c).

较宽且远大于初始乳液液滴尺寸, 直径为1~20 μm 的泡孔状多孔PS微球. 本论文的工作证明了高能射线可以引发冷冻乳液中单体的聚合, 并揭示了冷冻乳液聚

合过程中内部相态变化, 这不仅为低温聚合技术提供了新思路, 也为制备多孔聚合物微球材料提供了新方法.

参考文献

- 1 Zhang ZC, Ge XW, Zhang MW. *Radiation Polymerization and Radiation Chemistry of Polymers*, Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2000 (in Chinese). [张志成, 葛学武, 张曼维. 高分子辐射化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000]
- 2 Restaino AJ, Mesrobian RB, Morawetz H, Ballantine DS, Dienes GJ, Metz DJ. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 2939–2943
- 3 Wang H. *The Theory and Application of Radiation-induced Miniemulsion Polymerization*. Dissertation for Doctor's Degree. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009 (in Chinese). [王化. 辐射细乳液聚合机理及应用研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2009]
- 4 Weng H, Huang X, Wang M, Ji X, Ge X. *Langmuir*, 2013, 29: 15367–15374
- 5 Yuan Q, Yang L, Wang M, Wang H, Ge X, Ge X. *Langmuir*, 2009, 25: 2729–2735
- 6 He , Ge , Liu , Wang , Zhang . *Chem Mater*, 2005, 17: 5891–5892
- 7 Li B, Xu Y, Wang M, Ge X. *Langmuir*, 2013, 29: 14787–14794
- 8 Ge X, Wang M, Wang H, Yuan Q, Ge X, Liu H, Tang T. *Langmuir*, 2010, 26: 1635–1641
- 9 Li Z, Liu H, Zeng L, Liu H, Yang S, Wang Y. *Langmuir*, 2014, 30: 12154–12163
- 10 Yang S, Zeng L, Wang Y, Sun X, Sun P, Liu H, Nie C, Liu H. *Colloid Polym Sci*, 2014, 292: 2563–2570
- 11 Wang S, Zhang Z, Liu H, Zhang W, Qian Z, Wang B. *Colloid Polym Sci*, 2010, 288: 1031–1039
- 12 Li T, Liu H, Zeng L, Yang S, Li Z, Zhang J, Zhou X. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12865–12872
- 13 Spinks JWT, Woods RJ. *An Introduction to Radiation Chemistry*. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, 1990
- 14 Ghormley JA, Stewart AC. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 2934–2939
- 15 Brown DM, Dainton FS. *Radiat Res Rev*, 1968, 1: 241–268
- 16 Kieffer F. Transients in low temperature aqueous glasses. In: Baxendale JH, Busi F, eds. *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*. Capri, Italy, 1981. 363–396
- 17 Wang YQ, Xin HQ, Xu WL. Determination of the conversion of styrene with UV spectroscopy in microemulsion polymerization induced by ultrasound. *Spectroscopy Spectral Anal*, 2007, 27: 743–746 (in Chinese). [王雅琼, 辛洪群, 许文林. 光谱学与光谱分析, 2007, 27: 743–746]
- 18 Ross CK, Klassen NV. *Phys Med Biol*, 1996, 41: 1–29
- 19 Ugelstad J, El-Aasser MS, Vanderhoff JW. *J Polym Sci B Polym Lett Ed*, 1973, 11: 503–513
- 20 Hansen FK, Ugelstad J. *J Polym Sci Part A*, 1979, 17: 3069–3082
- 21 Chern CS, Sheu JC. *Polymer*, 2001, 42: 2349–2357

Preparation of multi-hollow polystyrene microspheres by radiation-induced frozen emulsion polymerization

Feng Chen, Meng Jiang, Mozhen Wang* & Xuewu Ge*

CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding authors (email: pstwmz@ustc.edu.cn; xwge@ustc.edu.cn)

Abstract: In this article, the stability of a classic emulsion and a mini-emulsion composed of water, styrene (St) and sodium dodecyl sulfate (SDS) during the freezing process in liquid nitrogen and refrigerator ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) respectively was studied. Creaming appeared in the classic emulsion and mini-emulsion during the freezing process in refrigerator, however, no lamination was observed in any emulsions during their freezing process in liquid nitrogen. The polymerization of St monomer in frozen emulsions by liquid nitrogen freezing was then initiated by γ -ray radiation at $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. The inner phase structure of both frozen classic emulsion and mini-emulsion would experience a change from an O/W emulsion to a W/O/W multiple emulsion during the polymerization process, and finally, multi-hollow polystyrene microspheres with a diameter of about $1\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ were fabricated. This article provides not only a new idea to develop the low-temperature polymerization technique, but also a simple and green new method to prepare porous polymeric microspheres.

Keywords: radiation-induced polymerization, frozen emulsion, multi-hollow microspheres, multiple emulsion, polystyrene

doi: [10.1360/N032018-00042](https://doi.org/10.1360/N032018-00042)