

# 高尔夫球状聚合物微球的制备方法进展

赵露

上海理工大学材料与化学学院/材料与化工, 上海

收稿日期: 2024年3月21日; 录用日期: 2024年6月21日; 发布日期: 2024年6月30日

## 摘要

聚合物微球的表面形貌对其物理和化学性能有重要的影响, 其中高尔夫球状微球具有较高的表面粗糙度、较大的比表面积、特殊的摩擦学特性和较强的光散射特性。因此, 高尔夫球状微球具有广泛的应用前景。详细综述了高尔夫球状聚合物微球的制备方法, 可以分为聚合法和后处理法。最后展望了这类微球的应用和未来发展趋势。

## 关键词

高尔夫球状, 聚合物微球, 凹陷型微球, 制备方法

# Progress in Preparation of Golf Ball-Like Polymer Microspheres

Lu Zhao

School of Materials and Chemistry, Materials and Chemical, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Mar. 21<sup>st</sup>, 2024; accepted: Jun. 21<sup>st</sup>, 2024; published: Jun. 30<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

The surface morphology of polymer microspheres has a significant impact on their physical and chemical properties, among which golf ball-like microspheres have high surface roughness, large specific surface area, special tribological properties, and strong light scattering properties. Therefore, golf ball-like microspheres have broad application prospects. This article provides a detailed overview of the preparation methods of golf ball-like polymer microspheres, which can be divided into polymerization method and post-treatment method. Finally, the application and future development trends of such microspheres were discussed.

## Keywords

Golf Ball-Like, Polymer Microspheres, Concave Microsphere, Preparation Method

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

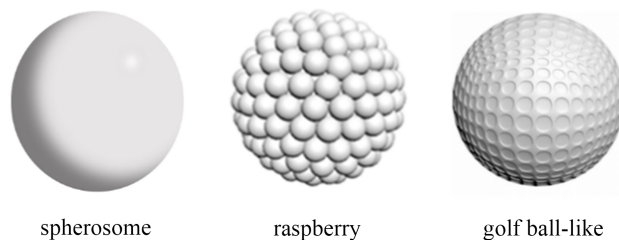
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

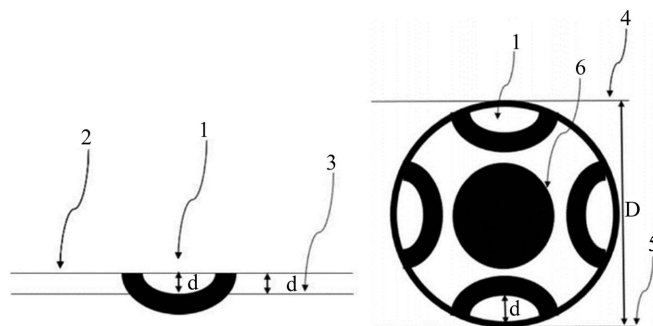
## 1. 引言

非球形形状是胶体微球的一种固有的功能特性，其可以在不改变微球化学组分的情况下增强微球的润湿、粘附、光学等性能[1] [2] [3] [4] [5]。众所周知，由于表面张力的存在，聚合物微球(有时也称为颗粒)通常呈球形以使其表面自由能最小化，因此制备非球形聚合物颗粒相对比较困难，往往需要采用一定的策略。如今，人们已经制备出多种非球形的聚合物颗粒，包括凸起型微球(例如树莓状[6]、哑铃状[7]、雪人状[8]、蘑菇状[9])、凹陷型微球(例如高尔夫球状、普通凹陷状、表面褶皱状)的和一些其他类型的颗粒(例如圆盘状[10]、椭球状[11]、半球状[12])。圆球形微球、树莓状微球和高尔夫球状微球表面形貌如图1所示。可以通过扫描电镜(SEM)观测出聚合物微球的形貌、平均粒径和凹凸程度，如图2所示，在表面凹陷的两个相对边界点之间绘制两条平行直线，其中一条穿过凹陷的最深处，它们之间的距离为  $d$ ，微球的平均粒径为  $D$ ，通过测量大量微球来计算算数平均值来评估平均值[13]。高尔夫球状聚合物微球制备方法可以分为两类：种子聚合法和对已形成的聚合物微球进行后处理。本文综述了高尔夫球状微球的制备方法，简要地讨论了这类微球的应用和未来发展趋势。



**Figure 1.** Schematic diagram of spherical microspheres, raspberry shaped microspheres, and golf ball-like microspheres

**图 1.** 圆球形微球、树莓状微球和高尔夫球状微球示意图



**Figure 2.** Schematic diagram of measuring the degree of concavity and average particle size of golf ball-like microspheres [13]

**图 2.** 测量高尔夫球状微球凹凸程度和平均粒径示意图[13]

## 2. 种子聚合

种子聚合法分为种子乳液聚合和种子分散聚合，因此，该方法所制备的都是聚合物-聚合物复合微球。其高尔夫球状表面的形成是基于种子聚合物和第二聚合物之间的亲水性差异。

### 2.1. 种子乳液聚合

种子乳液聚合是一种制备核壳结构微球的典型制备方法，即预先制备种子颗粒，然后在种子颗粒的基础上进一步聚合，最终得到所需要的乳液。传统的乳液聚合所制备的聚合物微球尺寸较小，分布较宽，不能满足一些特殊的需求。然而，种子乳液聚合所制备的乳液稳定性更好，聚合物微球的尺寸分布较窄，且更易控制。通过这种方法制备的微球的表观形貌和粒径受很多因素的影响，例如种子颗粒的用量、引发剂、反应温度等，进而影响聚合物微球的性能和实际应用。

早在1990年代初，日本神户大学 Okubo 等就以聚苯乙烯(PS)微球为种子，通过丙烯酸丁酯(BA)的种子乳液聚合而制备了高尔夫球状聚苯乙烯-聚丙烯酸丁酯(PS-PBA)复合微球。该聚合过程中，由于所制备的 PBA 具有亲水性，因而位于微球表面并吸收了大部分 BA 单体；随着 BA 转化率的提高，PBA/BA 相发生体积收缩，从而导致高尔夫球状表面的形成。实验表明，当 PBA 含量为 20% 时，微球表面出现许多凹痕，且随着 PBA 含量的增加，表面凹痕逐渐明显[14]。

### 2.2. 种子分散聚合

分散聚合是沉淀聚合的一种特殊类型，相比于种子乳液聚合，种子分散聚合是制备非球形聚合物微球的首选技术，其具有更好的优势，可以制备出分散性较好、形貌规整的聚合物微球，同时可以表面功能化聚合物微球，扩宽其实际应用范围。分散聚合体系由单体、分散剂(稳定剂)、引发剂和分散介质四种组分组成，聚合反应之前反应体系为均相体系，随着反应的进行，当聚合物达到一定的分子量时，加入分散剂悬浮于分散介质中，反应体系由均相变为非均相，控制反应条件可以制备出不同形貌的聚合物微球，形成的分散体系也会处于稳定的状态。

目前，很多聚合物粒子可以作为种子粒子，通过种子分散聚合制备出高尔夫球状胶体微球。Okubo 等还以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球为种子，通过苯乙烯在苯烷的存在下于甲醇/水混合物中进行种子分散聚合而制备了高尔夫球状 PMMA-PS 复合微球[15]。由于 PS 与 PMMA 的亲水性之间存在着明显差异，因而形成的 PS 位于 PMMA 种子的表面；随后，在苯烷的蒸发过程中，PS/苯烷相发生了显著的体积收缩，从而导致高尔夫球状表面的形成[16]。伊朗阿扎德大学 Saadat 等在癸烷的存在下，使甲基丙烯酸 2-乙基乙酯在 PS 和 PMMA 两种种子粒子的存在下进行双种子分散聚合，聚合结束后使癸烷蒸发。在适当的条件下，可以制备得到高尔夫球状粒子。研究了 PS/PMMA 重量比、种子粒子类型、引发剂种类对所制备微球形貌的影响，实验表明，可以通过控制 PS/PMMA 种子粒子的重量比来调控微球的表面凹痕大小[17]。

## 3. 后处理法

后处理法主要包括溶剂蒸发法和模板法。

### 3.1. 溶剂蒸发法

溶剂蒸发法是通过溶剂的蒸发来制备特殊形貌的聚合物微球，在溶剂蒸发的过程中，两种聚合物粒子在动力学和热力学的作用下发生相分离，由于溶胀所需溶剂不同而发生形变。在溶剂蒸发法中，高尔夫球状表面的形成源于聚合物液滴中溶剂的蒸发。根据液滴产生方法的不同，溶剂蒸发法可以进一步分为传统乳化-溶剂蒸发法，微流控乳化-溶剂蒸发法，和电喷雾-溶剂蒸发法。要制备尺寸较为均一的

聚合物微球, 通常需要使用微流体乳化或电喷雾的方法来形成聚合物液滴, 但二者都依赖于高压设备, 不便于大量制备。

乳化-溶剂蒸发法是一种制备聚合物微球的重要方法。它是先将聚合物/挥发性有机溶剂混合物借助于表面活性剂在水中乳化, 形成水包油乳液, 然后使有机溶剂蒸发。通过控制实验参数, 可以制备具有不同表面形貌的聚合物颗粒。乳化溶剂蒸发法具有很多优点, 例如, 制备过程相对简单、易于操作, 且适用于不同类型的材料制备。然而, 由于施加的剪切应力不均匀, 传统乳化方法得到的乳液单分散性通常较差, 因此传统乳化-溶剂蒸发法应用较为有限。韩国公州大学 Cho 等通过使用一种聚合物的不良溶剂 2-甲基戊烷, 制备了一系列高尔夫球状聚合物微球。例如, 他们将 2-甲基戊烷和聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)分别溶解于二氯甲烷并分散于聚乙烯醇(PVA)水溶液, 然后共混。PLGA 微球表面通过印迹 2-甲基戊烷而实现变形, 2-甲基戊烷挥发后即得到高尔夫球状 PLGA 微球[18] [19] [20]。

微流控乳化是制备单分散聚合物微球的有效方法, 通过在微尺度通道中进行流体操控, 可以实现乳液的高效制备和精确控制。同时, 微流控技术因其稳定性、溶解能力、节能环保以及在特定应用中的有效性而收到广泛关注。将微流控乳化和溶剂蒸发法相结合可以制备出具有良好单分散性的高尔夫球状微球[21]。例如, 英国萨里大学 Gu 等利用微流控装置, 以聚合物溶液在乙酸乙酯(EA)或 DCM 中为分散相、PVA 水溶液为连续相, 制备出粒径均匀(4~30  $\mu\text{m}$ )、表面形貌可控的可生物降解的聚乳酸(PLA)和 PLGA 微球[22]。在分散相中加入 2-甲基戊烷, 即可形成多孔性高尔夫球状微球。在 DCM 蒸发过程中, 2-甲基戊烷倾向于在 PLA 液滴表面聚集, 因而在聚合物颗粒表面形成高尔夫球状凹陷。

电喷雾是一种通过高压实现液体雾化的方法, 其制备高尔夫球状微球的过程可以分为以下几个步骤: 首先, 选用合适的乳液, 并加入其他化学成分, 制备母液; 然后, 将配置好的母液注入电喷雾喷嘴, 将高压系统与之连接; 之后在高压下, 母液喷雾在空气中干燥形成微球; 最后, 对制备的微球进行干燥等后处理。类似于微流控技术, 电喷雾技术与溶剂蒸发法相结合也可以制备具有不同表面形貌的聚合物微球[23]。韩国化学技术研究院 Kim 等通过反应性电喷涂法制备了高尔夫球状的聚酰亚胺(PI)颗粒。这是一种通过沉积形貌可控的 PI 粒子增强疏水性的简易方法, 采用电喷涂和原位亚胺化相结合的方法制备了具有可控形貌的 PI 粒子和疏水性多层膜。凹坑是由于原位亚胺化和溶剂的蒸发所形成的。反应性电喷涂技术能够简单地制备具有疏水表面的 PI 薄膜[24]。北京化工大学邓建平首次报道了由手性螺旋聚合物构建的电喷涂非球形手性微球的制备方法, 其中包括高尔夫球状微球。微球的形貌可以通过控制电喷涂溶液的浓度和共聚物的组分等来调节, 且相分离过程并不影响微球的形貌。同时, 非球形手性聚合物颗粒由于其独特的形状、空腔结构和手性, 可以开辟一个新的研究领域[25]。

### 3.2. 模板法

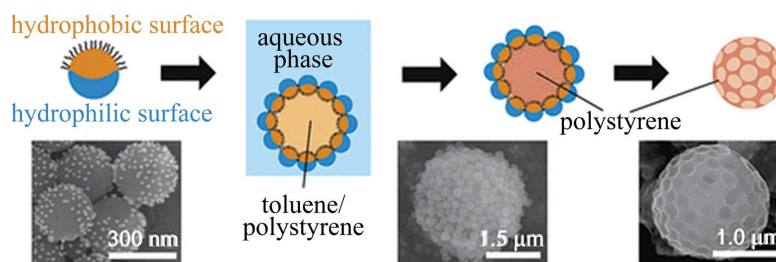
模板法是使用特定纳米结构和形状的粒子为模板, 通过物理或者化学的手段将相关物质沉积到模板的孔中或表面, 然后移除模板, 从而得到具有模板规范形貌和尺寸的纳米微球。这种方法可以制备出具有特殊性能的纳米微球, 并能根据微球的性能以及形貌来设计模板粒子的材料和结构。这种制备方法相对简单, 适合大量生产。模板法分为软模板和硬模板法两种方法, 软模板法又可以分为生物分子模板法、PAM 软模板法、微乳液法、仿生支撑液膜法, 硬模板法又可以分为阳极氧化铝模板法、二氧化硅模板法。

其中树莓状微球是众多尺寸较小的球围绕着一个尺寸较大的球组成的具有核-壳结构的复合微球。通过选择性去除树莓状复合微球的小球即可制备得到高尔夫球状微球, 因此以聚合物为核(无机物或聚合物为冠状部分)的树莓状聚合物微球可以作为制备高尔夫球状聚合物微球的理想模板。尽管制备以聚合物为核的树莓状聚合物微球的方法已被广泛报道, 但通过模板法制备高尔夫球状聚合物微球的报道却较少。以树莓状微球为模板制备高尔夫球状聚合物微球的三种不同方法如表 1 所示。

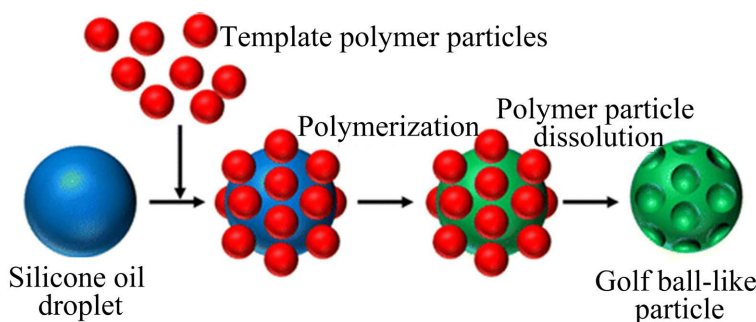
**Table 1.** Three different methods for preparing golf ball-like polymer microspheres using raspberry shaped microspheres as templates**表 1.** 以树莓状微球为模板制备高尔夫球状聚合物微球的三种不同方法

制备树莓状模板粒子	制备高尔夫球状聚合物微球	表面形貌表征方法	微球粒径	文献
以 PS 为核、SiO <sub>2</sub> 微球为冠的树莓状复合微球	去除甲苯和水, 然后溶解 SiO <sub>2</sub> 微球	扫描电镜	2~3 μm	[26]
基于静电作用进行异质凝结使 PS 小球吸附到 MPTMS 油滴周围而形成树莓状复合微球	THF 溶解 PS 小球	扫描电镜	1.1 μm	[27]
通过硫醇-环氧点击化学反应, 结合分散聚合方法, 通过一步反应制备树莓状微球	高温煅烧	扫描电镜	1~3 μm	[28]

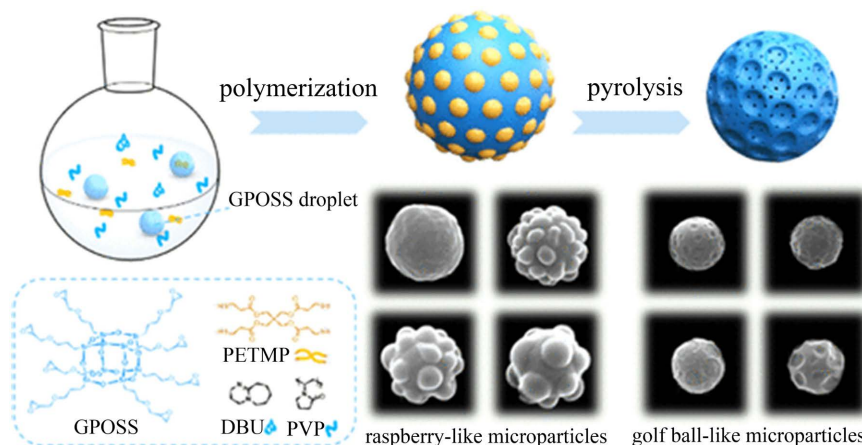
日本大阪大学 Ikeda 等首先对亚微米尺寸的 SiO<sub>2</sub> 颗粒进行局部改性而得到表面具有两亲性的 SiO<sub>2</sub> 微球, 如图 3 所示。然后将其用作颗粒表面活性剂在 PS/甲苯/水的混合物中进行自组装而形成了以 PS 为核、SiO<sub>2</sub> 微球为冠的树莓状复合微球; 随后, 通过去除甲苯和水, 然后溶解 SiO<sub>2</sub> 微球, 即得到直径为 2~3 μm 的高尔夫球状 PS 微球。

**Figure 3.** Schematic diagram of dissolving SiO<sub>2</sub> components on the surface of raspberry shaped microspheres to prepare golf ball-like PS microspheres [26]**图 3.** 对树莓状微球表面 SiO<sub>2</sub> 组分进行溶解制备高尔夫球状 PS 微球示意图[26]

受此启发, 日本东北大学 Nagao 等经异质凝结、聚合和溶解三步制备了高尔夫球状有机 SiO<sub>2</sub> 微球。如图 4 为制备高尔夫球状有机 SiO<sub>2</sub> 微球示意图。首先分别制备了带有可聚合的甲基丙烯酸基团的尺寸分布狭窄的 3-甲基丙烯酸氧基硅烷(MPTMS)油滴(粒径约 1 μm)和尺寸较小的 PS 小球, 然后使它们基于静电作用进行异质凝结使 PS 小球吸附到 MPTMS 油滴周围而形成树莓状复合微球, 随后使树莓状微球中间的 MPTMS 油滴发生自由基聚合, 最后通过 THF 溶解 PS 小球, 即制备得到高尔夫球状有机 SiO<sub>2</sub> 微球。使用尺寸为 307 nm 的 PS 微球可以制备得到凹坑分布均匀的高尔夫球状微球。

**Figure 4.** Schematic diagram of dissolving PS components on the surface of raspberry shaped microspheres to prepare golf ball-like organic SiO<sub>2</sub> microspheres [27]**图 4.** 对树莓状微球表面 PS 组分进行溶解制备高尔夫球状有机 SiO<sub>2</sub> 微球示意图[27]

最近, 四川大学傅强等以多环氧基的多面体寡聚硅氧烷(简称 GPOSS)和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(简称 PETMP)为单体, 通过硫醇-环氧点击化学反应, 结合分散聚合法, 通过一步反应实现了尺寸均一的树莓状微球的宏量制备, 如图 5 所示。所得微球的尺寸大小、表面小球的大小和数量能够通过聚合参数进行有效调控。由于所得树莓状微球的表面小球和内部大球的有机和无机组分含量明显不同, 以这种树莓状微球为模板, 经高温煅烧后即可制备得到具有微孔结构的有机 SiO<sub>2</sub> 高尔夫球状微球。

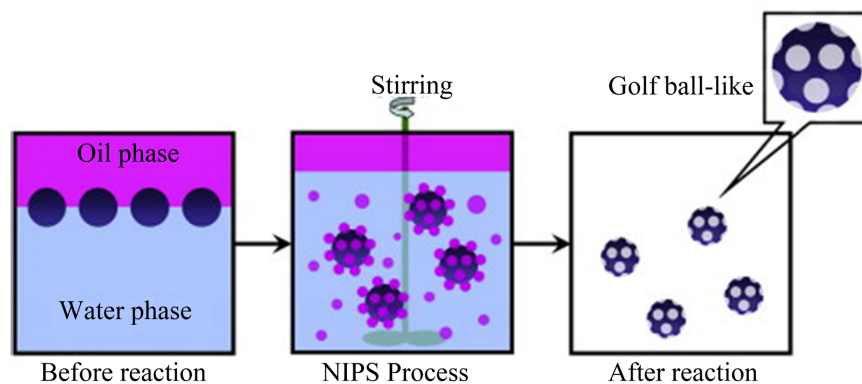


**Figure 5.** Schematic diagram of preparing golf ball-like organic SiO<sub>2</sub> microspheres by high-temperature calcination of raspberry shaped microspheres [28]

**图 5.** 对树莓状微球进行高温煅烧制备高尔夫球状有机 SiO<sub>2</sub> 微球示意图[28]

### 3.3. 其他后处理方法

除上述方法外, 还有其他一些制备高尔夫球状聚合物微球的方法。自组装是指基本结构单元在没有人干预的情况下, 通过非共价键相互作用自发地聚集成具有一定规则几何外观的有序结构, 达到能量最低的形态。自组装涉及多种尺寸, 包括从微观到宏观等。例如, 济南大学孔祥正等报道了一种通过原位自组装一步制备尺寸为~10 μm 高尔夫球状聚合物微球的方法。它是 以苯乙烯为单体, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为交联剂, 在乙醇-水-甲苯混合溶剂中进行沉淀聚合。甲苯在乙醇-水介质中先分散成小液滴而作为原位自组装的模板, TMPTA 和 St 在乙醇-水中聚合形成的初级颗粒随后在小液滴中自组装而形成高尔夫球状微球[29]。初级颗粒迁移到自组装模板中是导致高尔夫球状微球形成的原因。



**Figure 6.** Schematic diagram of golf ball-like microspheres prepared by nonsolvent/solvent phase separation treatment [30]

**图 6.** 非溶剂/溶剂进行相分离处理制备高尔夫球状微球示意图[30]

安徽大学宋林勇等通过在丁醇、正庚烷和甲苯组成的非溶剂/溶剂混合物中进行相分离而制备了高尔夫球状单分散聚(苯乙烯-共-丙烯酸) [P(St-co-AA)]微球。其形成机理可以通过反向 Pickering 乳液模型进行解释。如图 6 所示,当 P(St-co-AA)微球分散到油/水混合物中时,它们倾向于在油-水界面进行组装。搅拌后,油相会变成更小的液滴而聚集在 P(St-co-AA)颗粒周围。这时,由于共聚物链被甲苯溶解而被丁醇和正庚烷阻止,因此发生相分离,形成了高尔夫球状微球[30]。

#### 4. 结语

高尔夫球状微球具有较高的表面粗糙度、较大的比表面积、特殊的摩擦学特性以及较强的光散射特性[31]。因此,高尔夫球状微球具有广泛的应用前景。在生物医学领域,高尔夫球状微球与球形微球相比具有显著的优势,它可以提高细胞粘附性能、细颗粒分数、空气动力稳定性和药物传递特性等[32] [33] [34]。此外,高尔夫球状微球还可以作为砌块,通过锁匙相互作用来构建新的先进材料。例如, Nagao 等以高尔夫球状颗粒作为锁粒子,球形颗粒作为钥匙粒子,将高尔夫球状颗粒和球形颗粒通过锁钥耗散作用组装在一起,制备了具有复杂结构的胶体分子[35]。

与得到广泛研究的凸起型微球(例如树莓状微球)相比,目前对凹陷型的高尔夫球状微球的研究仍然较少。尽管对高尔夫球状微球的制备研究已经取得了一定的进展,但是通过简单的方法制备出尺寸均一、表面形貌可控的、更多种类的高尔夫球状微球仍面临着一定的挑战,未来还有很多工作去做。此外,实现对高尔夫球状微球的规模化制备对其应用也十分重要。最后,对高尔夫球状微球的应用本身也需要进行更广泛的研究。

#### 参考文献

- [1] Kinnear, C., Moore, T.L., Rodriguez-Lorenzo, L., Rothen-Rutishauser, B. and Petri-Fink, A. (2017) Form Follows Function: Nanoparticle Shape and Its Implications for Nanomedicine. *Chemical Reviews*, **117**, 11476-11521. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00194>
- [2] Sacanna, S. and Pine, D.J. (2011) Shape-Anisotropic Colloids: Building Blocks for Complex Assemblies. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **16**, 96-105. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.01.003>
- [3] Lee, K.J., Yoon, J. and Lahann, J. (2011) Recent Advances with Anisotropic Particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **16**, 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.11.004>
- [4] Dugyala, V.R., Daware, S.V. and Basavaraj, M.G. (2013) Shape Anisotropic Colloids: Synthesis, Packing Behavior, Evaporation Driven Assembly, and Their Application in Emulsion Stabilization. *Soft Matter*, **9**, 6711-6725. <https://doi.org/10.1039/c3sm50404b>
- [5] Yu, B., Cong, H., Peng, Q., Gu, C., Tang, Q., Xu, X., et al. (2018) Current Status and Future Developments in Preparation and Application of Nonspherical Polymer Particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, **256**, 126-151. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.010>
- [6] Zou, H. and Zhai, S. (2020) Synthetic Strategies for Raspberry-Like Polymer Composite Particles. *Polymer Chemistry*, **11**, 3370-3392. <https://doi.org/10.1039/d0py00394h>
- [7] Kim, J., Larsen, R.J. and Weitz, D.A. (2006) Synthesis of Nonspherical Colloidal Particles with Anisotropic Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 14374-14377. <https://doi.org/10.1021/ja065032m>
- [8] Saito, N., Nakatsuru, R., Kagari, Y. and Okubo, M. (2007) Formation of "Snowmanlike" Polystyrene/Poly(Methyl Methacrylate)/Toluene Droplets Dispersed in an Aqueous Solution of a Nonionic Surfactant at Thermodynamic Equilibrium. *Langmuir*, **23**, 11506-11512. <https://doi.org/10.1021/la701388w>
- [9] Tanaka, T., Okayama, M., Minami, H. and Okubo, M. (2010) Dual Stimuli-Responsive "Mushroom-Like" Janus Polymer Particles as Particulate Surfactants. *Langmuir*, **26**, 11732-11736. <https://doi.org/10.1021/la101237c>
- [10] Fujibayashi, T. and Okubo, M. (2007) Preparation and Thermodynamic Stability of Micron-Sized, Monodisperse Composite Polymer Particles of Disc-Like Shapes by Seeded Dispersion Polymerization. *Langmuir*, **23**, 7958-7962. <https://doi.org/10.1021/la700784z>
- [11] Ho, C.C., Keller, A., Odell, J.A. and Ottewill, R.H. (1993) Preparation of Monodisperse Ellipsoidal Polystyrene Particles. *Colloid & Polymer Science*, **271**, 469-479. <https://doi.org/10.1007/bf00657391>

- [12] Yamashita, N., Konishi, N., Tanaka, T. and Okubo, M. (2012) Preparation of Hemispherical Polymer Particles by Cleavage of a Janus Poly(Methyl Methacrylate)/Polystyrene Composite Particle†. Part CCCLVII of the Series “Studies on Suspension and Emulsion”. *Langmuir*, **28**, 12886-12892. <https://doi.org/10.1021/la302442t>
- [13] 保罗·梅斯, 迪迪尔·卡塔尔多, 威廉·毕格兹, 等. 用于治疗 and 预防肺部疾病的高尔夫球状微粒[P]. 中国专利, 114364374. 2022-04-15.
- [14] Okubo, M., Murakami, Y. and Fujiwara, T. (1996) Formation Mechanism of Anomalous “Golf Ball-Like” Composite Polymer Particles by Seeded Emulsion Polymerization. *Colloid & Polymer Science*, **274**, 520-524. <https://doi.org/10.1007/bf00655226>
- [15] Okubo, M., Takekoh, R. and Suzuki, A. (2002) Preparation of Micron-Sized, Monodisperse Poly(Methyl Methacrylate)/Polystyrene Composite Particles Having a Large Number of Dents on Their Surfaces by Seeded Dispersion Polymerization in the Presence of Decalin. *Colloid & Polymer Science*, **280**, 1057-1061. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0661-8>
- [16] Fujibayashi, T., Komatsu, Y., Konishi, N., Yamori, H. and Okubo, M. (2008) Effect of Polymer Polarity on the Shape of “Golf Ball-Like” Particles Prepared by Seeded Dispersion Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 6445-6449. <https://doi.org/10.1021/ie800188f>
- [17] Hosseinzadeh, S., Saadat, Y. and Abdolbaghi, S. (2012) Preparation of Novel and Unique Nonspherical Particles with Almond-Shell-Like Shape via Dual-Seeded Dispersion Polymerization in the Presence of Saturated Hydrocarbon Droplets. *Colloid and Polymer Science*, **290**, 847-853. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2638-6>
- [18] Kim, M.R., Lee, S., Park, J. and Cho, K.Y. (2010) Golf Ball-Shaped PLGA Microparticles with Internal Pores Fabricated by Simple O/W Emulsion. *Chemical Communications*, **46**, 7433-7435. <https://doi.org/10.1039/c0cc01738h>
- [19] Hwangbo, K., Kim, M.R., Lee, C. and Cho, K.Y. (2011) Facile Fabrication of Uniform Golf-Ball-Shaped Microparticles from Various Polymers. *Soft Matter*, **7**, 10874-10878. <https://doi.org/10.1039/c1sm06529g>
- [20] Kim, M.R., Lim, Y.T. and Cho, K.Y. (2013) Biodegradable Microparticles with Surface Dimples as a Bi-Modal Imaging Contrast Agent. *Macromolecular Rapid Communications*, **34**, 406-410. <https://doi.org/10.1002/marc.201200729>
- [21] Li, W., Zhang, L., Ge, X., Xu, B., Zhang, W., Qu, L., et al. (2018) Microfluidic Fabrication of Microparticles for Biomedical Applications. *Chemical Society Reviews*, **47**, 5646-5683. <https://doi.org/10.1039/c7cs00263g>
- [22] Ekanem, E.E., Nabavi, S.A., Vladisavljević, G.T. and Gu, S. (2015) Structured Biodegradable Polymeric Microparticles for Drug Delivery Produced Using Flow Focusing Glass Microfluidic Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 23132-23143. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06943>
- [23] Bodnár, E., Grifoll, J. and Rosell-Llompart, J. (2018) Polymer Solution Electrospaying: A Tool for Engineering Particles and Films with Controlled Morphology. *Journal of Aerosol Science*, **125**, 93-118. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.04.012>
- [24] Park, J.Y., Oh, K.O., Won, J.C., Han, H., Jung, H.M. and Kim, Y.S. (2012) Facile Fabrication of Superhydrophobic Coatings with Polyimide Particles Using a Reactive Electrospaying Process. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 16005-16010. <https://doi.org/10.1039/c2jm32210b>
- [25] Li, P., Pan, K. and Deng, J. (2019) Nonspherical Chiral Helical Polymer Particles with Programmable Morphology Prepared by Electrospaying. *Nanoscale*, **11**, 23197-23205. <https://doi.org/10.1039/c9nr07816a>
- [26] Takahara, Y.K., Ikeda, S., Ishino, S., Tachi, K., Ikeue, K., Sakata, T., et al. (2005) Asymmetrically Modified Silica Particles: A Simple Particulate Surfactant for Stabilization of Oil Droplets in Water. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 6271-6275. <https://doi.org/10.1021/ja043581r>
- [27] Kadowaki, K., Ishii, H., Nagao, D. and Konno, M. (2016) Imprinting Dimples on Narrowly Dispersed Polymeric Spheres by Heterocoagulation between Hard Polymer Particles and Soft Oil Droplets. *Langmuir*, **32**, 11600-11605. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02688>
- [28] Han, D., Zhou, D., Guo, Q., Lin, X., Zhang, Q. and Fu, Q. (2021) Engineering the Surface Pattern of Microparticles: From Raspberry-Like to Golf Ball-Like. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 31215-31225. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08663>
- [29] Gu, X.L., Zhu, X., Kong, X.Z. and Zhang, Z. (2011) One Step *in Situ* Self-Assembly of Microspheres through Precipitation Polymerization in the Presence of an Organic Template. *Soft Matter*, **7**, 4055. <https://doi.org/10.1039/c0sm01049a>
- [30] Dai, M., Song, L., Nie, W. and Zhou, Y. (2013) Golf Ball-Like Particles Fabricated by Nonsolvent/Solvent-Induced Phase Separation Method. *Journal of Colloid and Interface Science*, **391**, 168-171. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.097>
- [31] Liang, R., Fang, X., Qiu, B. and Zou, H. (2020) One-Step Synthesis of Golf Ball-Like Thiol-Functionalized Silica Particles. *Soft Matter*, **16**, 9113-9120. <https://doi.org/10.1039/d0sm01214a>
- [32] Lee, J.H., Lee, C. and Cho, K.Y. (2014) Enhanced Cell Adhesion to the Dimpled Surfaces of Golf-Ball-Shaped Mi-



- 
- croparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 16493-16497. <https://doi.org/10.1021/am505997s>
- [33] 胡坚. 微球在药剂与化学领域的研究进展[J]. 广东化工, 2023, 50(19): 63-64, 21.
- [34] 宋彩霞, 孙欣欣, 王德宝, 等. 一种高尔夫球状 Ag/TiO<sub>2</sub> 复合多孔微球及其制备方法[P]. 中国专利, 108722397. 2021-11-26.
- [35] Watanabe, K., Tajima, Y., Shimura, T., Ishii, H. and Nagao, D. (2019) Depletion-Interaction-Driven Assembly of Golf Ball-Like Particles for Development of Colloidal Macromolecules. *Journal of Colloid and Interface Science*, **534**, 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.117>