

乳液法制备惯性约束聚变靶用 聚苯乙烯空心微球

张林 涂海燕 周兰 杜凯

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都, 610003)

介绍了惯性约束聚变(ICF)靶用聚合物微球制备方法及其常用聚合材料的特性。以聚苯乙烯(PS)为成球物质, 详述了乳液法制备 PS 空心微球的制备工艺和溶液配方, 并对影响产品微球产率及质量等的主要因素进行了初步探讨。该法制得的空心塑料微球样品的主要技术指标均已达到 ICF 制靶要求。

关键词 ICF 靶 乳液法 聚苯乙烯 塑料空心微球 制靶

众所周知, 制靶技术是惯性约束聚变(ICF)研究中的四大支柱之一, 它同高功率大能量激光器件、靶爆聚过程的物理诊断技术及理论计算具有同等重要的作用。在 ICF 制靶技术中, 如何获得高能量增益的靶, 是制靶技术的关键。与常用的玻璃球壳相比, 低原子序数(Z)的聚合物空心微球作氘氚(DT)燃料容器时, 可提供更为有效的烧蚀表面; 显著降低爆聚时球壳界面的瑞利-泰勒不稳定性, 提高其流体力学效率; 抑制爆聚过程中超热电子的形成, 并减少紫外激光等引起的 DT 燃料辐射预热, 从而最终获得较高的靶增益^[1-5]。因此, 近年来许多国家都对 ICF 靶用聚合物空心微球的开发和应用研究投入了大量的人力和物力, 并已取得了可喜的进展。如日本大阪大学激光工程研究所于 90 年代初, 以塑料球壳靶进行爆聚实验, 使燃料 DT 达到了 600 倍固体 DT 密度的高度压缩^[6], 这一结果显示出以聚合物空心微球作燃料 DT 容器具有十分诱人的前景。

为使我国 ICF 实验研究赶上国际先进水平, 中国工程物理研究院核物理与化学研究所于 1992 年开始进行聚合物空心微球的研制, 现已开发出了方法简便的乳液法制球工艺。最终以乳液法制得了直径 50—300 μm , 壁厚 2—10 μm , 球形度优于 99%, 同心度不低于 91%, 表面粗糙度不大于 280nm 的 ICF 靶用聚苯乙烯(PS)空心微球样品。该样品的球形度、表面光洁度与液滴法自制及俄罗斯列别捷夫物理所提供的干凝胶法同类样品相当, 但前者的同心度明显高于后两者。本文将详细介绍制备聚合物空心微球的常用方法和材料, 着重阐述乳液法制球工艺和配方, 并对影响空心微球收率及质量的诸因素进行初步探讨。

收稿日期: 1995-07-23

1 制球方法及成球聚合物材料

1.1 制球工艺方法

制备聚合物空心微球的方法主要有喷雾干燥法、干凝胶法、液滴法及乳液法。表1列出了上述几种方法的特点^[1,3,7]。从表中可以看出,乳液法设备简单、操作方便,非常适合于聚合物空心微球的批量生产。如将该法进一步扩展,还可用以制备多壳(层)及厚聚合物泡沫涂层空心微球,并可在玻璃微球表面涂敷有机涂层,而无需采用高温炉或真空镀膜等设备。日本、美国、英国等从80年代初即已开始进行乳液法制备聚合物空心微球的研究,产品空心微球在ICF靶中已得到成功的应用。因此本工作选择乳液法作为制备聚合物空心微球的主要方法。

表1 常用聚合物空心微球制备方法性能比较

Table 1 The comparison of methods used for the plastic hollow microballoon fabrication

性能	喷雾干燥法	液滴法	乳液法	干凝胶法
设备费用	高	高	低	高
操作费用	高	高	低	高
微操作	需	需	无	需
批量生产	能	能	能	能
多壳[层]制备	不能	不能	能	不能
泡沫球壳或涂层制备	不能	不能	能	不能
最大产品微球直径/ μm	~100	≤ 500	≤ 500	~1500
球形度/%		≥ 97	≥ 99	≥ 99
同心度/%		≤ 90	≥ 90	≤ 90
表面粗糙度/nm		<200	<300	<200

注:表中产品微球均以PS为成球物质

1.2 成球聚合物材料

对ICF制靶而言,聚合物空心微球最好能具有可与玻璃微球相比拟的特性。因此,作为乳液法制备空心微球的聚合物材料,需具备如下特性^[7,8]:

- 1) 常态下物理、化学性能稳定;
- 2) 成球容易,工艺重复性好;
- 3) 产品微球质量符合制靶要求;
- 4) 高抗张强度;
- 5) 对氢同位素具有较低的渗透率。

然而,满足上述各项特性的聚合物几乎是不存在的。目前,用于乳液法制备聚合物空心微球的主要材料及特性列于表2。

表2所列数种材料中,由于聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯的成球特性等较差,因此很少单独用其制备空心微球,而PS在乳液法中应用最为成功。尽管从渗透率及抗张强度方面看,PS并非制备ICF靶球的理想材料,但其具有常态化学物理性能稳定、成球性好、可制备多壳层及涂层容易,且产品微球合格率高、质量较好等特性。而且,通过分步充气法充填DT燃料气体,即可克服其抗张强度低、易碎的缺点;另外,日本90年代初的研究结果表明,靶球充填

燃料后应在较短时间内即进行 ICF 打靶实验, 这样, PS 材料保存燃料 DT 能力低的问题也得以克服。因此, 世界许多国家目前仍以 PS 作为 ICF 靶用聚合物空心微球的首选材料之一。

表 2 聚合物空心微球常用材料及其特性

Table 2 The properties of several polymer materials used for ICF target fabrication

性 能	聚苯乙烯	聚乙烯醇	聚醋酸乙烯酯	聚丙烯腈
常态物理化学性能	稳定	遇潮变质	稳定	稳定
抗张强度/ $N \cdot mm^{-2}$	40—70	≥ 400	30—50	≥ 400
氢渗透率/ $mol \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot m \cdot s^{-1}$	6×10^{-15}	1×10^{-19}	$\sim 2.3 \times 10^{-15}$	$\geq 1 \times 10^{-19}$
乳液法成球性	易	难	一般	一般
多壳制备	易	难	一般	一般
涂 层	易	一般	一般	一般
产品合格率/%	≥ 50	20—30	≤ 50	10—20
球形度/%	≥ 99	≥ 95	≥ 95	≥ 95
同心度/%	> 90	> 90	> 90	> 90
表面粗糙度/nm	≤ 300	≤ 300	≤ 300	≥ 300

2 PS 空心微球的制备

乳液法制备聚合物空心微球一般需用到两相互不混溶(或微混溶)的溶液, 一为水相(下称 W 相, 其中又有 W_1 、 W_2 之分), 另一个则为溶解有聚合物的有机相(下称 O 相)。

单壳 PS 微球的制备工艺流程及配方如下:

1) 制备 W_1 -O 乳液

将 w (表面活性剂) = 0.01%—0.3% 的水相(W_1 相), 在搅拌下加入 w (PS) = 5%—10% 的 CH_2Cl_2 有机相(O 相)中, 搅拌速度为 500—1500 r/min, 搅拌时间约 20min;

2) 制备 W_1 -O- W_2 乳液

将 W_1 -O 乳液, 在搅拌下加到 w (表面活性剂) = 5×10^{-5} — 2×10^{-4} 的水相(W_2 相)中, 搅拌速度为 100—1000 r/min, 搅拌时间约 20min;

3) O 相固化

将 W_1 -O- W_2 乳液加热至 50—70℃, 蒸发去除 CH_2Cl_2 , 形成封装有 W_1 相的固体 PS 壳;

4) 过滤洗涤

用过滤器分离出封装有 W_1 相的固体 PS 壳, 并以 H_2O 及 CH_3OH 或 C_2H_5OH 洗涤;

5) 干燥脱除封装水

将封装有 W_1 相的固体 PS 壳于干燥炉中加热到 40—60℃, 恒温 48—72 h, 驱除 PS 壳内的封装水;

6) 挑选及收集

将脱水后的空心 PS 球壳经挑选后收集于保干器中, 贮存备用。

3 PS 空心微球的性能测试

空心微球的球形度、同心度及表面粗糙度对爆聚过程中 DT 燃料压缩的均匀性等具有十分显著的影响, 直接关系到实验的成败。为此, 对于 ICF 靶用空心微球, 要求有尽可能高的球

形度、同心度和尽量低的表面粗糙度。本工作采用乳液法生产出了直径为 50—300 μm 、壁厚 2—10 μm 的高品质微球。微球主要技术指标均已达到 ICF 靶要求(表 3)。图 1、2、3 分别为乳液法、液滴法自制和俄罗斯列别捷夫物理所提供的(简称俄产)干凝胶法产品 PS 空心微球干涉显微镜照片。

表 3 部分 PS 空心微球样品技术指标

Table 3 The technical parameters of PS hollow microballoon samples

序号	直径/ μm	壁厚/ μm	球形度/%	同心度/%	表面粗糙度/nm	制球方法	产地
1	190	3.6	>99	91	240	乳液法	自制
2	300	3.5	>99	94	280	乳液法	自制
3	203	3.2	>99	92	260	乳液法	自制
4	210	2.1	97	<50	<200	液滴法	自制
5	220	2.4	>97	<50	<200	液滴法	自制
6	150	3.2	>97	<50	<200	液滴法	自制
7	393	4.3	>99	50	<200	干凝胶法	俄罗斯
8	403	4.8	>99	<50	<200	干凝胶法	俄罗斯
9	434	4.8	>99	<50	<200	干凝胶法	俄罗斯

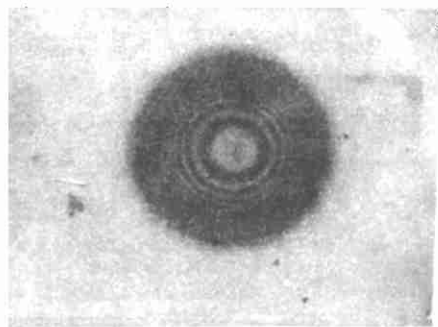
图 1 乳液法产品 PS 微球干涉显微镜图(自制, $\times 100$)

Fig.1 The interferoscope photo of a PS microballoon produced by emulsifying method

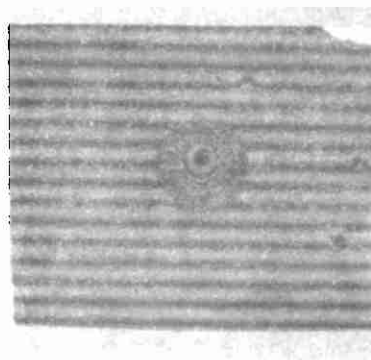
图 2 液滴法产品 PS 微球干涉显微镜图(自制, $\times 80$)

Fig.2 The interferoscope photo of a PS microballoon produced by drop generating method

4 影响空心微球产率及质量的主要因素

1) 空心聚合物微球的直径及壁厚与聚合物的浓度、表面活性剂的种类及浓度、 $w(W_1):w(O):w(W_2)$ 、搅拌速度及操作温度等有关。通常, $w(\text{PS}) = 1.0\% - 30\%$, 最佳范围为 2.5%—10% (明胶为 1%—3%); 表面活性剂大多采用十二烷基苯磺酸钠, 在 W 相中 $w(\text{表面活性剂}) = 5 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-3}$; $\rho(W_1):\rho(O):\rho(W_2) \approx 3:5:10$, 这与所需产品微球的大小等有关; 两次乳化搅拌速度分别为 500—1500 r/min 和 100—1000 r/min; O 相固化温度一般控制在 50—70 $^{\circ}\text{C}$ 。

2) 在第二步制备 W_1-O-W_2 乳液时, 为防止 W_1-O 乳液粒子的聚集, 提高其分散度, 可在

W₂相中加入质量分数为1%—3%的明胶,以适当增加W₂相的粘度。

3) O相中的有机溶剂对聚合物壳层固化温度及产品微球的表面光洁度等有较大影响,因此应尽量选用低沸点、高蒸汽压并能良好溶解该聚合物的有机溶剂。制备PS空心微球时,O相溶剂一般采用CH₂Cl₂较好。

4) O相固化时,为防止因溶剂蒸发产生大量气泡而使溶液溢出,可在溶液中加入适量的消泡剂,以保证产品微球的收率。

5) 最后缓慢驱除聚合物壳内封装水对提高微球成活率十分重要。干燥时间太长将可能引起球壳出现裂纹;干燥温度也不宜太高,否则将使聚合物壳软化而降低微球球形度及同心度等。PS微球脱除封装水的温度一般在40—60℃,时间以48—72h为宜。

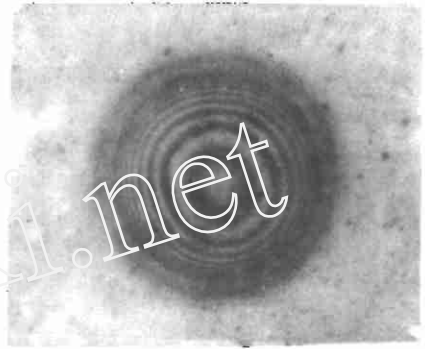


图3 干凝胶法产品PS微球干涉显微图(俄产,×100)

Fig.3 The interferoscope photo of a PS microballoon produced by dry gel method(Russian)

5 结语

产品PS空心微球分析测试结果表明,乳液法是制备聚合物空心微球十分有效而又简便的方法,该法制得的PS空心微球可满足ICF制靶要求,其主要技术指标均达到或超过液滴法及干凝胶法制备的同类空心微球样品。该空心微球可望在我国ICF实验研究中得到应用。

参 考 文 献

- 1 Reichelt JMA. Laser Target Fabrication Activities in the United Kingdom. J Vac Sci Technol, 1985, A3(3): 1245.
- 2 Guglielmi F. Fabrication of Polymeric Microballoons for Ablative Inertial Fusion Targets. J Vac Sci Technol, 1985, A3(3):1274.
- 3 Norimatsu T, Takagi M, Izawa Y. Summary Abstract: Fabrication of Polystyrene-polyvinyl Alcohol Double-layered Shells by Microencapsulation. J Vac Sci Technol, 1987, A5(4):2785.
- 4 Kubo U, Tsubakihara H. Development of Polyvinylalcohol Shells Overcoated With Polystyrene Layer for Inertial Confinement Fusion Experiments. J Vac Sci Technol, 1987, A5(4):2778.
- 5 Ankney J, Mruzek M, Felmlee W J. Summary Abstract: The Use of Poly(vinyl Alcohol) Shells as Fuel Containers for Inertial Fusion Experiments. J Vac Sci Technol, 1986, A4(3):1124.
- 6 Nakai S, Mima K, Kitagawa Y. Status and Plans for GEKKO XII and Japanese Laser Fusion Program. Fusion Technology, 1992, 21:1350.
- 7 Crawley R. A Hollow Droplet Generator for Polymer Shell Production. J Vac Sci Technol, 1986, A4(3):1138.
- 8 Kubo U, Tsubakihara H. Development of a Coating Technique for Inertial Confinement Fusion Plastic Target. J Vac Sci Technol, 1986, A4(3):1134.

- 9 Kobayashi S, Norimatsu T, Nakai M, et al. Annealing of Polystyrene Microcapsules for Inertial Confinement Fusion Experiments. J Vac Sci Technol, 1991, A9(1):150.

DEVELOPMENT OF POLYSTYRENE HOLLOW MICRO-BALLOONS FOR INERTIAL CONFINEMENT FUSION TARGETS

Zhang Lin Tu Haiyan Zhou Lan Du Kai

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,
P. O. Box 525-79, Chengdu, 610003*)

ABSTRACT

The properties of common fabrication methods (e. g. drop generating method, dry gel method and emulsifying method etc) and polymer materials (e. g. polystyrene, polyvinyl alcohol, poly acrylonitrile and polyvinyl acetate etc) for inertial confinement fusion (ICF) targets are presented, and the manufacturing technique of emulsifying method and the composition of the solution are described in detail. The factors which influence the yields and qualities of final hollow microballoons are also studied. By the emulsifying method we have successfully fabricated a large number of PS microballoons, for which the diameter and wall thickness are 100 to 300 μm and 2 to 10 μm , respectively. The final microballoons' sphericity and concentricity are typically no less than 99%, 91%. While the surface roughness of the microballoons are no more than 280nm.

Key words ICF target Emulsifying method Polystyrene Plastic hollow microballoon Target fabrication