

三氧化二铝-聚苯乙烯复合微球的制备*

蔡佩君¹, 唐永建², 冯长根¹, 张 林²

(1. 北京理工大学 机电工程学院, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 以 Al_2O_3 -PS 复合材料为原料, 采用乳液微封装法制备出掺杂 Al_2O_3 的 PS 空心微球。三相溶液分别是两个水相: 蒸馏水 (W_1 相)、5wt % PVA 水溶液 (W_2 相) 和 3wt % Al_2O_3 -PS 溶液 (O 相, 苯和三氯甲烷混合物作溶剂)。所得微球表面粗糙度低于 50nm。

关键词: 三氧化二铝; 聚苯乙烯; 复合; 微球; 制备

中图分类号: TL61+2.12 **文献标识码:** A

在惯性约束聚变 (ICF) 研究中, 作为氘氚 (DT) 燃料容器的材料对实验结果具有十分显著的影响, 聚苯乙烯 (PS) 因为具有良好的能量沉积性能、机械加工性能、成球性能和抗辐射性能, 因而一直作为燃料容器的首选材料。而掺杂了金属元素的聚苯乙烯 (Metal doped PS, MDPS) 微球则具有特殊功能和作用, 比如在內爆过程中提供烧蚀压、烧蚀深度、內爆温度、密度等重要信息以及屏蔽超热电子、增加外推层惯性和有利于进行对称性研究等^[1,2]。

有关 PS 空心微球的制备已有不少方法^[3,4]。其中乳液微封装法具有设备简单、操作简便、运行费用低廉、产品微球同心度好以及可以制备出各种直径聚合物空心微球等优点^[5,6]。冯长根等^[7]曾制备出 Al_2O_3 -PS 复合材料, 本文拟以此为原料, 采用乳液微封装法获得掺杂 Al_2O_3 的 PS 空心微球, 相关的研究尚未见文献报道。

1 实验

1.1 实验试剂、设备及表征仪器

Al_2O_3 -PS, 按文献^[7]的方法制备; PVA 由 M-V 22000 ACROS 公司生产; CS501 型超级恒温槽, 重庆实验设备厂生产; 扫描电子显微镜 (S-450 型), HITACHI 公司生产; 扫描探针显微镜, 日本精工 SPA-400 型, 工作模式 DMF, 探针型号 SFDF20, 扫描器最大扫描范围 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 。

1.2 溶液构成

实验采用的三相溶液分别是: 第一水相 (W_1 相): 10ml 蒸馏水; 油相溶液 (O 相): 15ml 3wt % Al_2O_3 -PS 溶液 (采用苯和 1,2-二氯乙烷混合物作溶剂); 第二水相 (W_2): 5wt % PVA + 2 wt % CaCl_2 + 蒸馏水, 500ml。

1.3 乳液微封装工艺

在常温下, 将蒸馏水 (W_1 相) 滴入搅拌着的油相 (O 相) 溶液中形成 W_1/O 乳液; 将第二水相 (W_2 相) 溶液先升温至 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 。再把 W_1/O 乳液倾入搅拌着的 W_2 中形成 $W_1/O/W_2$ 乳液, 并保持 $3 \sim 8\text{h}$, 完成 PVA 在乳粒表面的吸附作用, 以增强乳液稳定性, 使 O 相完成固化, 最后将微球滤出并转入 70°C 蒸馏水中清洗、烘干, 即得到 Al_2O_3 -PS 掺杂空心微球。乳液微封装法制备 Al_2O_3 -PS 掺杂空心微球过程如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

图 2 给出了一个典型空心微球的 X 光照相结果, 从中可以看出, 微球对 X 光的吸收均匀, 说明无机颗粒掺杂 Al_2O_3 的掺杂均匀。同时, 所得微球半径比较规整且比较均匀。

微球的表面粗糙度也是衡量微球质量的一项重要指标, 图 3 为扫描探针显微镜下观察所得到的一个典型微球的表面形貌, 表面粗糙度 50nm, 符合 ICF 打靶实验对靶材料掺杂均匀性的要求。

* 收稿日期: 2003-01-15; 修订日期: 2003-03-19

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助课题 (19989501); 中国工程物理研究院基金资助课题 (20020869)

作者简介: 蔡佩君 (1970-), 男, 江苏宿迁人, 徐州师范大学在职博士生; E-mail: caipj@163.com。

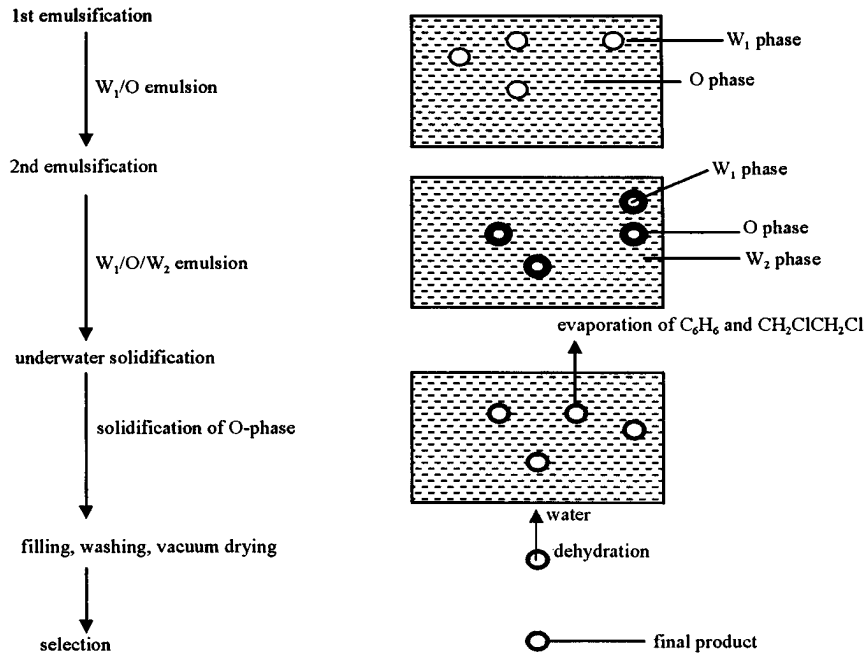


Fig. 1 Schematic emulsion microencapsulation process for producing Al_2O_3 -PS hollow shells

图 1 乳液微封装法制备掺杂 Al_2O_3 的 PS 空心微球工艺流程图

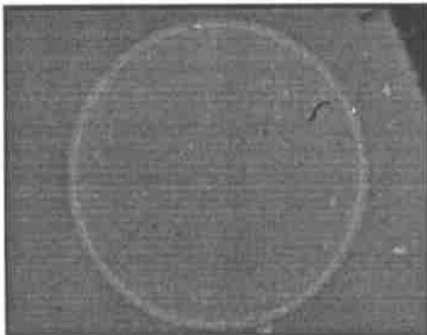


Fig. 2 X-ray picture of one typical shell

图 2 典型空心微球 X 光照片

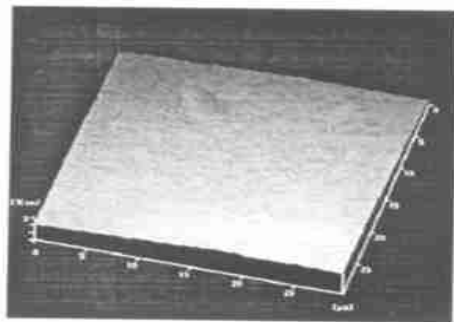


Fig. 3 SPM picture of one typical shell's surface

图 3 典型空心微球表面扫描探针显微镜照片

2.2 讨论

2.2.1 工艺条件的选择

张林等^[5]在制备纯 PS 空心微球时,所选用的油相溶液(O相)构成为 15ml 3wt % PS 溶液,其中的溶剂采用体积比 1:1 的苯和二氯乙烷混合物,这主要考虑 PS 与混合溶剂的密度匹配情况。我们发现,制备掺杂空心微球时,由于掺杂 PS 的密度比 PS 稍大,在混合溶剂中,苯和二氯乙烷的体积比控制在 1:1.2 比较合适。

2.2.2 O 相固化温度及时间的控制

当固化温度过低或升温缓慢时,固化时间较长,有机相液滴表面固化缓慢,不能在表面迅速形成一具有强烈憎水作用的聚合物凝胶层,从而加大了内外两水相的水分向有机相的扩散几率,最终导致微球内气泡增多(图 4(a)),这些气泡在打靶过程中将引起燃料的不对称压缩和爆聚过程中的 Rayleigh-Taylor (RT) 不稳定性^[9]。为此,在 O 相固化过程中,先将 W_2 水溶液升温至 $65 \sim 70^\circ\text{C}$,再倾入 W_1/O 乳液,将所得 $W_1/O/W_2$ 乳液于 20 ~ 40min 内缓慢升温至 $76 \sim 78^\circ\text{C}$,使 O 相溶液表面迅速形成一凝胶膜层,并在最初的 20 ~ 40min 内有一个温度梯度,同时缩短固化时间,从而减少 W_1 及 W_2 水溶液向 O 相扩散水分的几率,这样即可有效控制球壁内气泡(图 4(b))。

2.2.3 O 相材料对掺杂微球的影响

图 5 给出了 Al_2O_3 -PS 掺杂材料断面的 SEM 照片。从图中可以发现,在 PS 基体中有许多小 Al_2O_3 颗粒,扫描电镜的附件 EDAX 分析表明其中有 Al 元素,说明掺杂是成功的。

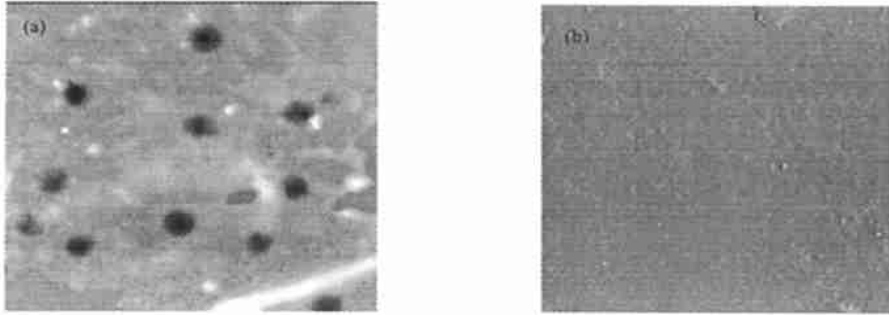


Fig. 4 SPM surface picture of a microsphere prepared by slowly (a) or fast (b) heating $W_1/O/W_2$ temperature to 65 ~ 70 and maintaining 9h

图 4 $W_1/O/W_2$ 乳液缓慢 (a) 或迅速 (b) 升温至 65 ~ 70 并固化 9h 所得微球的 SPM 表面形貌

在乳液法制备 Al_2O_3 -PS 掺杂微球时,由于无机物本身不具有亲油性, O 相的稳定性将受到严重影响。我们曾做过将 Al_2O_3 简单共混于 O 相中成球的实验,图 6 为将 Al_2O_3 简单共混于 O 相中而成微球表面 SEM 照片。结果表明,这些固体在成球过程中将引起异相成核而导致在微球壁内形成气泡甚至固体析出于微球表面,张林等^[6]的研究成果也证实了这一点。

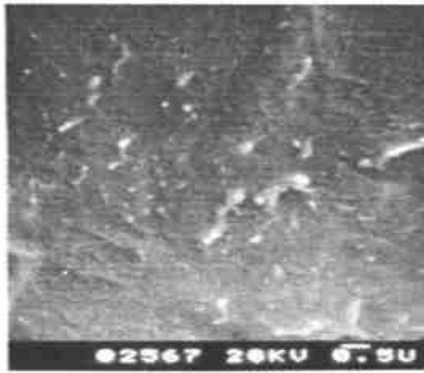


Fig. 5 SEM picture of Al_2O_3 -PS composite
图 5 Al_2O_3 -PS 复合材料断面的 SEM 照片



Fig. 6 SEM micrograph of Al_2O_3 -PS blends shell
图 6 Al_2O_3 -PS 共混成球 SEM 形貌

3 结 论

在 ICF 实验中,在作为靶材的 PS 中掺杂高 Z 金属元素具有特殊功能和作用,物理掺杂解决了化学掺杂的不足,在掺杂量、掺杂元素的选择方面更具有灵活性,以此复合材料采用乳液法制备的空心微球,其技术指标达到 ICF 实验要求,有望应用于我国的 ICF 实验中。

参考文献:

- [1] Cook R, Overturf G E, Buckley S R, et al. Production and characterization of doped materials for inertial confinement fusion experiment[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1994, **12**(4):1275—1280.
- [2] Bieg K W. Summary Abstract: metal loaded poly-p-xylylene[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1981, **18**(3):1231—1231.
- [3] Kool L B, Nolen R L, Sherwood K W. Polymer shells by the droplet method[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1981, **18**(3):1233—1237.
- [4] 魏 芸, 李 波, 林 波, 等. 干凝胶法制备聚苯乙烯空心微球[J]. 强激光与粒子束, 2000, **12**(6):711—714. (Wei Y, Li B, Lin B, et al. Fabrication of polystyrene microshells by dried-gel droplet method. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, **12**(6):711—714)
- [5] 张 林, 涂海燕, 周 兰, 等. 乳液法制备惯性约束聚变靶用聚苯乙烯空心微球[J]. 原子能科学技术, 1996, **30**(1):2—7. (Zhang L, Tu H Y, Zhou L, et al. Fabrication of polystyrene hollow microballoons for inertial confinement fusion targets. *Atomic Energy Science and Technology*, 1996, **30**(1):2—7)
- [6] 张 林, 游 丹, 高党忠, 等. ICF 氘代固体靶的研制[J]. 强激光与粒子束, 1999, **11**(5):605—608. (Zhang L, You D, Gao D Z, et al. Fabrication of deuterated solid ICF target. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11**(5):605—608)
- [7] 冯长根, 蔡佩君, 张 林, 等. 氧化铝表面有机改性及其在聚苯乙烯中分散性能的研究[J]. 北京理工大学学报, 2003. (Feng C G, Cai P J, Zhang L, et al. Study on surface organic modification of aluminum oxide and its dispersion property in polystyrene. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2003)

- [8] Takagi M, Norimatsu T, Yamanaka T, et al. Development of deuterated polystyrene shells for laser fusion by means of a density-matched emulsion method[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1991, **9**(4):2145—2148.
- [9] Zhou B, Wang J, Shen J, et al. Surface perturbation target for the Reyleigh-Tayleigh instability in inertial-confinement fusion experiments[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1999, **17**(6):3516—3520.

Preparation of polystyrene composite microshells doped with aluminum oxide

CAI Pei-jun¹, TANG Yong-jian², FENG Chang-gen¹, ZHANG Lin²

(1. School of Mechanor Electronics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: Polystyrene composite shells doped with aluminum oxide used for inertial confinement fusion (ICF) experiments were fabricated with emulsion techniques. Three different phases of solution (W_1, O, W_2) were adopted for the fabrication process. The W_1 phase (water) was mixed with a 3wt % Al_2O_3 -PS solution in benzene-dichloromethane (O phase) while stirring. The mixed emulsion (W_1/O) was then poured into a 5wt % aqueous PVA solution (W_2 phase). Benzene and dichloromethane were evaporated from the resultant emulsion ($W_1/O/W_2$), and thus solid Al_2O_3 -PS composite shells were formed. Parameters of the typical hollow pellets fit in with the requirement of ICF experiments.

Key words: Aluminum oxide; Polystyrene; Composite; Microshells; Fabrication