

文章编号: 1001—4322(2000)05—0569—04

微封装球壳壁内气泡的产生和消除

杜 凯, 游 丹

(中物院核物理与化学研究所, 绵阳市919信箱987分箱, 621900)

摘 要: 介绍了微封装技术制备的聚合物空心微球壁内气泡产生的两种可能机理。实验证明, 气泡主要是由于有机溶剂中微量水的微相分离造成的。

关键词: 微封装; 空心微球; 惯性约束聚变; 气泡

中图分类号: TL 639. 11 **文献标识码:** A

低密度、低原子序数聚合物空心微球作为惯性约束聚变(ICF)靶丸已经得到越来越多的应用。有关研制工作在美国、俄罗斯、日本等国已开展多年, 开发出液滴炉、干凝胶炉、微封装、降解芯轴等多项技术^[1-4]。其中微封装技术制备聚苯乙烯(PS)空心微球具有设备简单、产率高、微球表面粗糙度低等优点, 但制备的微球壁内有大量微小的气泡, 这些气泡会加剧 ICF 内爆过程的流体力学不稳定性, 因此必须消除。目前认为气泡是由于有机溶剂的沸腾或水在有机溶液中的微相分离造成的。理论分析和实验证明后者是主要原因, 因而通过过滤微封装技术使用的溶剂可以减少气泡的形成。

1 实验内容

PS 空心微球利用密度匹配微封装技术制备^[5], 所用的试剂包括: 十二烷基苯磺酸钠、PS、聚乙烯醇(PVA)、苯、1, 2-二氯乙烷。微球样品的形貌用 TM-50 体视显微镜观测。

2 气泡形成机理

微封装技术制备空心聚合物微球的主要缺点是产品微球的壳壁内有大量微小(直径微米量级)的气泡。这些气泡在打靶实验中会加剧 Rayleigh-Taylor 不稳定性。目前认为气泡形成的机理有以下两条^[6]: 一是在固化过程中, 由于固化温度略高于有机溶剂的沸点, 沸腾溶剂形成的气泡有可能在粘度较高的聚合物溶液中被捕获并最终留在产品微球壁内; 二是由于水在有机溶剂中的溶解度虽然很小, 但并不等于零(参见图1)^[7], 乳化过程中有机溶剂不可避免地饱和了微量的水。固化时不断搅拌的水浴确保有机溶剂被经过液滴外表面的水不断地带走。这种对流的传质行为为有机溶剂从球壳内挥发提供了强劲的动力; 与之相比, 由于球壳外几乎是纯水的环境, 因此球壳内微量水挥发的动力极低。另外, 随着有机溶剂的挥发, 有机相溶液中聚合物的浓度不断升高, 溶液粘度逐渐增大, 溶液内所有物质的挥发均受到阻碍。因此在固化过程中, 饱和态的水迅速达到过饱和, 从而经过相分离过程形成微小的水滴, 待有机溶剂完全固化后, 再经过真空干燥脱出封装水, 球壳壁内的小水滴就形成了气泡。

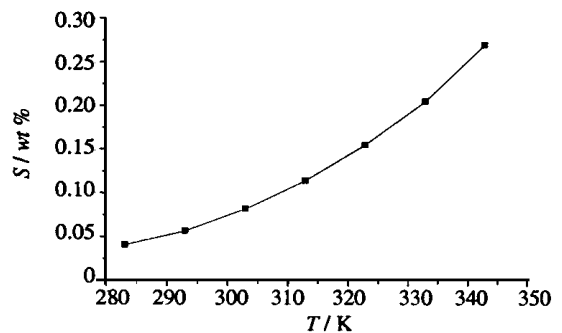


Fig 1 Solubility of H₂O in C₆H₆ at different temperature

图1 不同温度下水在苯中的溶解度

收稿日期: 2000-04-04; 修订日期: 2000-07-24日收到修改稿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19989501)

作者简介: 杜 凯, 男, 1972年2月出生, 助研, 主要从事惯性约束聚变靶及材料的研究工作。

3 气泡的消除

3.1 固化温度的影响

在密度匹配微封装技术中使用的有机溶剂沸点在80 左右($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的 $T_{\text{bp}}=83.5$; C_6H_6 的 $T_{\text{bp}}=80.1$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 的 $T_{\text{bp}}=84.7$)。早期实验中的固化温度设定为80 , 为了避免有机溶剂的沸腾, 减少气泡的生成, 将固化温度降至60 。实验发现: 产品微球中较大直径的气泡有所减少, 但仍然存在大量微小的气泡(见图2)。因此我们认为有机溶剂的沸腾并不是气泡形成的主要原因。

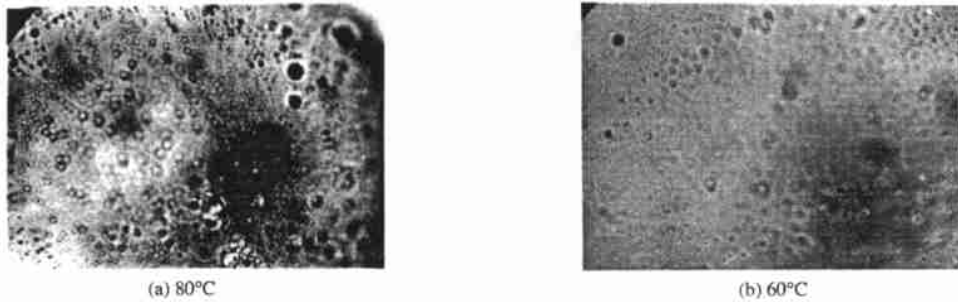


Fig. 2 Microphotographs of PS microshell prepared at different solidification temperature

图2 不同固化温度下制备的 PS 空心微球显微照片

3.2 杂质粒子的影响

有机溶剂中的水达到过饱和后经过微相分离形成水滴, 这是一相变过程。Gibbs 把相变过程区分为两种不同的方式^[8]: 一种是由程度小, 范围广的起伏引发的相变; 另一种是由程度大, 但范围小的起伏开始相变。前者称为连续型相变, 例如旋节 (Spinodal) 分解; 后者称为形核-长大型相变。母相中组成新相的原子 (或分子) 集团, 称为核胚。形核过程就是以这些核胚或新相的起伏依靠单个原子热激活的扩散跃迁, 形成最小的、可供相变为更稳定相的集合体的过程。我们认为有机溶剂中水滴 (新相) 的形成过程属于后者, 即形核-长大型相变。因为连续型相变生成的新相为连续相, 与实验事实不符。

在形核-长大型相变过程中, 新相形成的一般步骤是首先形成小的分子团, 然后再逐渐成长到足以辨识的小液滴或小晶体, 最后再逐渐凝聚或产生大量新的相。正常情形是, 如果蒸气压略高或液体只是稍微过冷, 并不会发生这些现象, 蒸气压可以增加比平均值高许多而无任何变化, 一直达到一明显的极限, 整个凝结相成为雾状小滴。与此相同, 溶液也可以过饱和。

形成新相的障碍显然与小分子团的高表面能有关, 考虑以下过程^[9]

$$n_A (\text{solute}, S) \rightarrow n_A (\text{solute}, S^0) \rightarrow n_A (\text{droplet}) \quad (1)$$

式中, n_A 为分子 A 的物质的量; S 和 S^0 分别为溶质在过饱和溶液和饱和溶液中的浓度。第一过程的 Gibbs 自由能变化

$$\Delta G = - nRT \ln \frac{S}{S^0} \quad (2)$$

如果不考虑表面张力的影响, 第二过程的 Gibbs 自由能变化为零。但形成 $4\pi r^2$ 的表面积 (r 为液滴半径), 增加了 $4\pi r^2 \gamma$ 的表面自由能。所以小液滴过程的 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G = - nRT \ln \frac{S}{S^0} + 4\pi r^2 \gamma \quad (3)$$

分子 A 的物质的量 n 可表示为

$$n = \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{\rho}{M} \right) \quad (4)$$

ρ 为分子 A 的密度; M 为分子 A 的摩尔质量。所以式 (3) 可以表示为

$$\Delta G = - \left(\frac{4\pi r^3 \rho}{3M} \right) RT \ln \frac{S}{S^0} + 4\pi r^2 \gamma \quad (5)$$

定义过饱和度 $x = S/S^0$, 则在特定过饱和度下, 令 $d(\Delta G)/dr = 0$, 由式(5)可以得到

$$r_c = 2M / \rho R T \ln x \tag{6}$$

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \gamma^3 / (\rho R T \ln x / M)^2 \tag{7}$$

称 r_c 为临界半径; ΔG^* 为形成临界大小核胚所需的能量(形核功), 是整个形核过程能量的极大值。

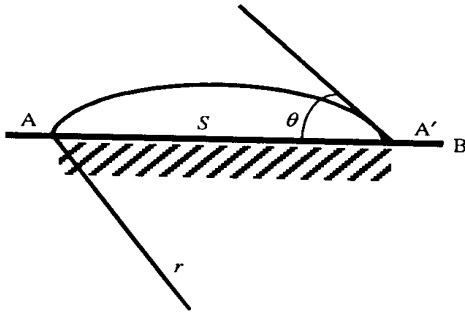


Fig 3 Scheme of non-uniform nucleation

图3 球冠非均匀形核示意图

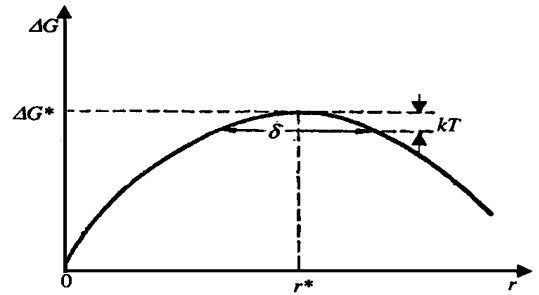


Fig 4 Scheme of critical width of nucleation

图4 形核临界宽度示意图

上述在没有外表面参与下, 在母相整个体积内均匀形成新相核心的过程称为均匀形核。另外在一定基底上形核的过程称为非均匀形核。这种基底一般为外来质点或结构缺陷, 它们使非均匀形核所需的形核功小于均匀形核的形核功。设新相在基底 B 上形成曲率半径为 r 的球冠状晶核 S , 晶核和基底面的接触角为 θ (如图3), 则非均匀形核所需的形核功

$$\Delta G_{\text{non-unif}}^* = \Delta G^* \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \tag{8}$$

根据(8)式可知: 当 $\theta = 180^\circ$ 时, $\Delta G_{\text{non-unif}}^* = \Delta G^*$, 基底对形核不起作用; 当 $\theta = 0^\circ$ 时, $\Delta G_{\text{non-unif}}^* = 0$, 非均匀形核无需作形核功; 而在一般情况下 θ 在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之间, 所以 $\Delta G_{\text{non-unif}}^* < \Delta G^*$ 。

在形核-长大型相变过程中, r_c 大小的核胚长大和收缩的几率相等, 只有当 $\Delta G = \Delta G^* - kT$ 时, r 大小的核胚才能保证不受热起伏的破坏, 从而稳定长大。在 $\Delta G-r$ 曲线上 $\Delta G^* - kT$ 的宽度用 δ 表示, 称 δ 为临界宽度(见图4)。具有 $(r_c + \delta/2)$ 大小的晶核将不受热起伏而收缩, 开始新相的长大过程。因此当杂质粒子的大小超过 $(r_c + \delta/2)$ 时, 新相的形成可以无须形核过程, 直接在杂质粒子表面长大。由此可见, 杂质粒子有利于新相形成的因素包括两个方面: 一是降低了形核功; 二是当杂质粒子足够大时, 新相直接在杂质粒子表面形成。因此在固化过程中, 溶液中的杂质粒子, 尤其是直径较大的杂质粒子将有利于水的相分离。所以清除有机溶液中的杂质粒子可以抑制气泡形成。我们将有机溶液经过 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤后使用, 减少溶液中杂质粒子的数量。实验发现: 使用过滤后的溶液制备的 PS 空心微球内壁气泡大大减少(见图5)。



Fig 5 Microphotos of PS microshells prepared

图5 PS 空心微球的显微照片

4 结 论

有机溶液中微量水的相分离是微球壁内气泡形成的主要原因。有机溶液中的杂质粒子可以降低新相形成所需的形核功,新相也可以直接在较大的杂质粒子上长大,因此将溶液用 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤后使用,除去溶液中的杂质粒子可以抑制气泡的形成。

致 谢 感谢袁玉萍同志在微球测量方面给予的大力协助。

参考文献:

- [1] Koo L B, Nolen R L, Sherwood K W. Polymer shells by the droplet method[J]. *J Vac Sci Technol*, 1981, **18**(3): 1233~ 1237.
- [2] Akunets A A, Dorogotvtsev V M, Merkuliev Y A, et al Production of hollow microspheres from solid plastic granules[J]. *Fusion Technol*, 1995, **28**(5): 1781~ 1786
- [3] Kubo U, Tsubakihara H. Development of a coating technique for inertial confinement fusion plastic targets[J]. *J Vac Sci Technol*, 1986, **A4**(3): 1134~ 1137.
- [4] Letts S A, Fearon E M, Buckley S R, et al Preparation of hollow shell ICF targets using a depolymerizing mandrel[A]. *Hollow and solid spheres and microspheres: science and technology associated with their fabrication and application* [C]. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995 125~ 130
- [5] 杜 凯, 游 丹, 张 林等. 微封装法制备聚苯乙烯空心微球的改进[J]. *强激光与离子束*, 1998, **10**(3): 426~ 428
- [6] Boone T, Cheung L, Nelson D, et al Modeling of microencapsulated polymer shell solidification[A]. *Hollow and solid spheres and microspheres: Science and technology associated with their fabrication and application* [C]. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995 193~ 198
- [7] 程能林. 溶剂手册[M](第二版). 北京: 化学工业出版社, 1994
- [8] 徐祖耀. 相变原理[M]. 北京: 科学出版社, 1988
- [9] 亚当森 A W. 表面的物理化学[M]. 顾惕人译. 北京: 科学出版社, 1985

Initiation and Elimination of Vacuoles in Microencapsulated Shells

DU Kai, YOU Dan

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT: Two mechanisms of vacuole formation in microencapsulated microshells were introduced. It is verified that phase separation of trace amount of water in the organic solvent is the most possible course of vacuole formation.

KEY WORDS: microencapsulation; microshell; ICF; vacuole