

微封装法制备聚苯乙烯空心微球的改进*

杜 凯 游 丹 张 林 周 兰 林 波

(中物院核物理与化学研究所, 成都市525信箱79分箱, 610003)

摘 要 主要介绍了密度匹配微封装技术, 利用此项技术制备的聚苯乙烯空心微球形度好于99%, 同心度好于98%。另外还对球壳内壁气泡问题及大直径球壳的制备进行了讨论。

关键词 密度匹配微封装法 聚苯乙烯 空心微球 惯性约束聚变

中图分类号 TL 639.11

在当今世界各国的惯性约束聚变(ICF)实验研究中, 越来越多地采用聚合物空心微球作氘氚(DT)燃料容器(即靶丸)。聚合物材料具有低原子序数(Z)、低密度(ρ)的特点, 可以降低辐射驱动内爆过程中的流体动力学不稳定性, 减少燃料预热, 提高实验增益。典型的聚合物靶丸具有多层结构, 其中最内层的聚苯乙烯(PS)芯轴是靶丸的基础, 其质量与整个靶丸的质量乃至 ICF 实验结果密切相关。成功的 ICF 实验对靶丸的同心度、球形度、表面光洁度和球壁均匀性均有极高的要求。经过二十多年的努力, 美国、日本和俄罗斯等国家开发出液滴炉法^[1,2]、干凝胶炉法^[3,4]及微封装法^[5,6]等多种制备 PS 芯轴的方法。与前两者相比, 微封装法不需要庞大的高温设备, 而且具有微球成活率高、产品微球质量好等优点, 因此多年来一直是世界各国靶丸制备研究工作的重点。我国也在九十年代初期开展了此项研究。

1 实验内容

微封装技术又称为乳化技术, 它利用了三种不同的溶液: 第一水相(W_1), 纯水+ 十二烷基苯磺酸钠(DS); 有机相(O), PS+ 有机溶剂; 第二水相(W_2), 纯水+ PVA。首先将 W_1 相加入到O相中, 形成 W_1/O 乳液, 再将 W_1/O 乳液加入到 W_2 相, 形成 $W_1/O/W_2$ 乳液, 经过两次乳化以后得到的 $W_1/O/W_2$ 乳液中, 有大量封装着水滴的有机溶液小液滴, 再经过固化除去有机溶剂, 过滤、真空干燥脱除封装水就可以得到空心PS微球(如图1所示)。

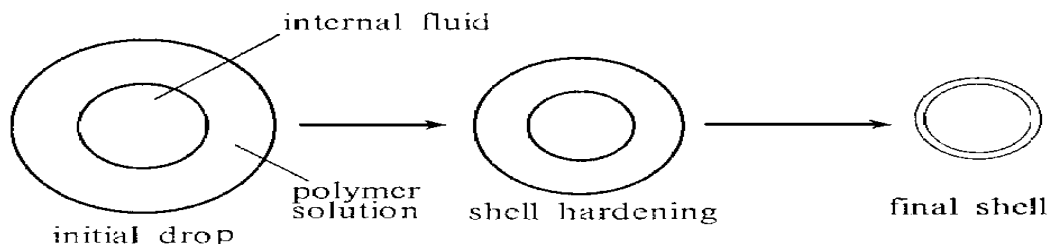


Fig 1 Schematic of microencapsulated shell hardening process

图1 微封装球壳固化过程

* 国家863惯性约束聚变领域资助项目
1998年4月29日收到原稿, 1998年6月30日收到修改稿。
杜凯, 男, 1972年2月出生, 助工

2 结果与讨论

2.1 同心度及球形度的提高

表1 微封装技术的各相密度

Table 1 Densities of solution used in microencapsulation technique

relative density	W ₁ phase	W ₂ phase	O phase (solvent+ PS)			
	(H ₂ O+ DS)	(H ₂ O+ PVA)	C ₆ H ₆	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	50% C ₆ H ₆ + 50% CH ₂ Cl-CH ₂ Cl
	1.002	1.013	0.875	1.237	1.325	1.065

高的同心度和球形度是内爆实验对称压缩的保证。在微封装法制备 PS 微球的固化过程中, 由于重力和浮力的作用, 液滴在溶液中的漂浮会对微球的球形度和同心度造成一定的影响。选择适当的有机相溶剂, 保证 W₁、O 和 W₂ 三相密度大致相同, 基本上可以消除上述原因对微球质量造成的影响。这种制备方法称为密度匹配微封装技术 (density-matched microencapsulation technique)。从表1可以看出: 过去微封装技术采用的有机相溶剂二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 相对密度远远大于水相密度, 经过多次实验, 我们选择了 50% 苯 (C₆H₆) + 50% 1, 2-二氯乙烷 (CH₂Cl-CH₂Cl) 作为有机相溶剂。除了密度的因素外, 主要是因为 CH₂Cl-CH₂Cl 和 C₆H₆ 具有大致相同的沸点、汽化热及温度—蒸气压关系, 可以防止固化过程中由于溶剂组成变化造成溶液密度的变化。采用密度匹配微封装技术制备的 PS 空心微球球形度好于 99%, 同心度好于 98%, 有了较大的改进^[7]。图2是微球样品的显微照片和干涉显微照片。



Fig 2 microphoto and interferometer microphoto of PS microshell

图2 PS 微球样品的显微照片和干涉显微照片

2.2 壳壁气泡问题

微封装技术制备空心聚合物微球的主要缺点在于产品微球的壳壁内有大量微小 (微米量级) 的气泡 (见图2显微照片中的黑色斑点)。其形成机理还有待于进一步研究, 但目前认为可能的机理有以下两条^[8]: 一是在有机溶剂固化过程中, 由于固化温度 (70~ 84 °C) 略高于溶剂的沸点 (CH₂Cl-CH₂Cl: b. p. = 80 °C, C₆H₆: b. p. = 83 °C), 沸腾的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; 二是在乳化过程中有机溶剂不可避免地溶解了微量的水, 由于水在有机溶剂中的溶解度极低, 因此微量的水在溶剂中以饱和态存在。固化时随着溶剂的挥发, 饱和态的水迅速达到过饱和, 从而形成微小的水滴, 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。

在实验中, 将固化温度降低至 60 °C, 虽然球壳壁内较大的气泡得到抑制, 但仍然存在较多的微小气泡, 因此我们认为机理一并不是气泡形成的主要原因。至于机理二, 因为水在有机溶剂中一般都有一定的溶解度, 而达到过饱和的过程非常短暂, 因此完全克服球壳内壁的气泡十

分困难,还需要对整个体系的热力学过程进行详细的研究后才能得到进一步的改进。

2.3 大直径球壳的制备

随着 ICF 驱动源的激光输出功率及输出能量的不断提高,要求实验使用的靶丸直径也越来越大。过去的微封装技术只能制备直径 $150\sim 250\mu\text{m}$ 的球壳,不能完全满足 ICF 实验的要求。我们将第一次乳化改为磁力搅拌 1m in ,采用足以维持乳液稳定存在的尽可能低的搅拌速度;第二次乳化采用机械搅拌,速度控制在 250 r/m in 左右,结果制备的球壳直径在 $300\sim 500\mu\text{m}$ 之间,最大可以达到 $510\mu\text{m}$ 。实验还发现:如果第二次乳化搅拌速度低于 230 r/m in ,则 $W_1/O/W_2$ 乳液不能稳定存在,最终得不到微球产品。

3 结 论

空心塑料微球是 ICF 实验最具前途的靶丸之一,在今后的实验中将得到越来越多的应用,其制备工作是目前 ICF 制靶工作研究的重点。现在我们已经能够制备直径为 $300\sim 500\mu\text{m}$ 、球形度好于99%、同心度好于98%的空心 PS 微球。今后研究的重点将在于如何克服球壳内壁的气泡问题。

致 谢 作者感谢我室袁玉萍同志在微球测量方面给予的大力协助。

参考文献

- 1 Burnham A lan K, Grens John Z, Lilley Eben M. *J Vac Sci Technol*, 1987, **A5**(6): 3417~ 3421
- 2 Cook R C. UCRL-JC-117389 1994
- 3 Akunets A lexander A, et al *Fusion Technol*, 1995, **28**: 1781~ 1786
- 4 Nikitenko Andrei I, Tolokonnikov Sergey M. *Fusion Technol*, 1997, **31**(4): 385~ 390
- 5 Kubo U and Tsubakihara H. *J Vac Sci Technol*, 1986, **A4**(3): 1134~ 1137
- 6 Takagi M, Norimatsu T, Yamanaka T. *J Vac Sci Technol*, 1991 **A9**: 2145~ 2148
- 7 张林,崔保顺,周兰等 强激光与离子束,1995, **7**(1): 151~ 156
- 8 David Steinman. GA -A -21203 1993

IMPROVEMENT ON PREPARATION OF PSM MICROSHELLS BY MICROENCAPSULATION

Du Kai, You Dan, Zhang Lin, Zhou Lan, Lin Bo

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, P. O. Box 525-79, Chengdu, 610003, P. R. China

ABSTRACT Density-matched microencapsulation technique was presented in this paper. Concentricity, sphericity of microspheres prepared by the technique was typically more than 98%, 99% respectively. Reduction of vacuole in the wall and preparation of large diameter microspheres were also discussed.

KEY WORDS density-matched microencapsulation, polystyrene (PS), microshell, ICF