

CNIC-01672
CAEP-0134

乳液微封装技术制备聚苯乙烯空心微球
**PREPARATION OF POLYSTYRENE
MICROSPHERE WITH EMULSION
MICROENCAPSULATION METHOD**
(In Chinese)

中国核情报中心
China Nuclear Information Centre

CNIC-01672
CAEP-0134

乳液微封装技术制备聚苯乙烯空心微球

李波 张林 张占文 游丹 魏芸
王朝阳 林波 师涛 初巧妹

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳, 621900)

摘 要

介绍了乳液微封装技术制备不同直径空心聚苯乙烯微球的工艺技术, 着重研究了表面活性剂、电解质、水溶性聚合物对多重乳液的稳定性、微球的直径以及微球表面光洁度的影响。在选定的实验参数下, 制备得到直径 $150\sim 3000\ \mu\text{m}$, 壁厚 $0.8\sim 15\ \mu\text{m}$, 表面粗糙度 Ra 约为 $4\ \text{nm}$, 微球同心度 $\geq 95\%$ 的空心聚苯乙烯微球。

关键词: 微封装 聚苯乙烯 微球

分类号: TL62; TL67

Preparation of Polystyrene Microsphere with Emulsion Microencapsulation Method

(*In Chinese*)

LI Bo ZHANG Lin ZHANG Zhanwen YOU Dan WEI Yun
WANG Chaoyang LIN Bo SHI Tao CHU Qiaomei
(Laser Fusion Research Center, China Academy of
Engineering Physics, Mianyang, Sichuan, 621900)

ABSTRACT

The preparation of hollow polystyrene microspheres that are used as inner shell of multi-shell plastic microspheres in the ICF experiments is focused on. The effects of surfactants, water-soluble polymer and electrolyte on the properties of resultant microspheres are studied. Based on these experiments, a fabricating procedure was established with which hollow microspheres were prepared with diameter about 150~3000 μm , wall thickness 0.8~15 μm and toughness Ra less than 4 nm.

Key words: Microencapsulation, Polystyrene, Microsphere

Category: TL62; TL67

引言

惯性约束聚变 (ICF) 基本的物理思想之一就是要用球形内爆手段压缩热核燃料 (氘氚(DT)燃料) 达到高温高密度, 充分发生热核反应。球形内爆增压技术的大致过程可以表述为: 激光首先与靶表面的等离子体耦合, 将能量沉积在靶表面一层稀薄等离子体中, 电子热传导又将绝大部分沉积能量输运到烧蚀阵面附近, 产生烧蚀压 p_a 。这是一个增压过程, 它把激光压力提高二个量级以上。烧蚀压驱动烧蚀阵面附近的物质, 一方面将一部分物质向低密度区喷射, 另一方面将剩余物质向心加速, 压缩氘氚燃料, 使压力再增加 10^4 。即通过球形内爆的聚心效应, 等熵压缩使燃料密度在冲击压缩的基础上再提高 250 倍左右^[1]。

为实现球面聚心, 在靶丸设计中对靶丸的对称性有严格的要求。影响对称性的因素很多, 如球形度、壁厚均匀性、密度分布均匀性以及靶表面驱动器照射的不均匀性等。另一方面, 激光聚变的靶丸通常都是多层结构, 如典型的聚苯乙烯 (PS)-聚乙烯醇 (PVA)-碳氢烧蚀层 (CH) 三层靶丸。在内爆过程中, 在两层不同密度的结构层界面, 当加速度方向是由高密度层指向低密度层时, 就会产生流体力学不稳定性, 即通常所说的 Rayleigh-Taylor 不稳定性。对于高形状因子的靶丸, 烧蚀面的不稳定性也是很重要的。界面不稳定性会导致压缩过程的非对称性, 降低压缩比, 严重者会导致内爆过程中靶丸提前破裂。因此, 在靶丸设计、制备过程中, 必须控制靶丸的表面光洁度, 尤其是控制推进层与燃料界面不稳定性的发展以及微喷射等, 以防止推进层与燃料发生严重混合, 影响热核点火。

为使靶丸内爆在低熵状态下达到高压压缩, 必须控制超热电子的预热。激光激发的等离子体波, Raman 散射等多种反常机制都可以产生超热电子, 其能量分布在 5~70 keV 区间。这些高能电子有很强的穿透力, 可以穿过推进层预热处于稀疏状态的氘氚燃料, 产生严重的预热增熵效应。因此, 从靶丸设计的角度考虑, 在靶丸设计中要力图避免超热电子韧致辐射产生的硬 X 射线对燃料的预热。

LLNL 早期的 ICF 实验用靶丸是液滴炉制备得到的空心玻璃微球, 直径约 70 μm 。玻璃微球作为氘氚(DT)燃料容器, 具有强度高、气体渗透率低、掺杂诊断原子容易及优良的球形度和表面光洁度。但是, 利用空心玻璃微球作为 DT 燃料容器, 由于材料自身的高密度和玻璃组分中的高原子序数元素, 如硅(Si), 在内爆压缩过程中产生预热电子, 增加了燃料的韧致能耗, 从而进一步提高对点火温度的要求, 在实验上起到了降低内爆效率的负面作用。因此, 以 CH 等低 Z 元素为基础的聚合物靶丸受到了愈来愈多的重视并很快得以发展^[2, 3]。

典型的聚合物靶丸通常具有多层结构, 如内支撑层(PS)-阻气层(PVA)-外烧蚀层(CH) 的三层复合靶丸。因此, 为实现有效的球面聚心等熵压缩, 靶丸的对称性和层与层之间的界面稳定性显得尤为重要。为保证靶丸的高对称性, 在靶丸的设计、制备过程中, 客观上要求靶丸具有高同心度、各层壁厚均匀。由于各结构层表面光洁度对内爆过程中界面不稳定性具有很大的影响, 因此, 在保证靶丸结构高对称性的同时, 必须考虑靶丸的表面光洁度。

由于多层微球的制备工序采用的是从里及外逐层制备, 因此作为多层球的最内层, 空心 PS 微球的质量对整个微球的影响是十分明显的。特别地, 由于燃料密度与 PS 材料密度的差异, PS 微球的内表面光洁度对实验中流体力学不稳定性的影响表现得尤为突出。

基于上述原因, 高品质空心 PS 微球的研制在多层塑料微球靶的制备中占有重要的地位。

国际上, 在较早一些时期以及目前 ICF 实验上使用的空心塑料微球的制备技术主要有液滴炉技术、界面反应技术 (Arshady, 1989; Takagi, 1993; Letts, 1996; Hamilton, 1997)、弹道炉制备技术 (Merkuliev, 1995; Nikitenko, 1997)、微封装技术以及降解芯轴技术。

采用液滴炉技术制备空心塑料微球, 由于受到飞行距离的限制, 所得微球直径局限在 500~1500 μm 之间。采用界面反应技术制备空心塑料微球在微球的外表面光洁度和球形度方面存在明显的不足, 同时由于扩散控制界面反应中聚电解质对 pH 的依赖性, 增大了对反应控制的复杂性和难度。采用弹道炉技术制备塑料微球, 延长了微球的飞行距离, 使采用炉法获得大尺寸塑料微球成为可能, 但该技术的稳定性和可靠性有待进一步研究。

降解芯轴技术制备塑料微球的关键在于制备可降解的 P α MS 微球, 然后利用辉光放电 (GDP) 在 P α MS 微球表面聚合一层 CH 涂层, 最后经热解去掉 P α MS 芯轴。由于 P α MS 球壳最终将降解并脱离 GDP 壳层, 因此最初的观点认为 P α MS 球壁上的微泡与目标球壳质量无关。但进一步的研究表明, P α MS 球壳上的微泡结构会反映在 GDP 壳层的内外表面, 影响表面光洁度。同时, 高质量芯轴的制备取决于对乳液微球制备技术与工艺的深入研究。

基于上述情况, 国外一些研究机构陆续开展了微封装技术制备大直径空心塑料微球的研究, 如 General Atomics (McQuillari, 1997), Osaka University (Takagi, et al.), Soane Technologies, Inc., 以及 Kinki University (Kubo, 1986; Nakano, 1996)。General Atomics 采用单一的溶剂系统(F-苯)制备聚- α -甲基苯乙烯 (P α MS) 空心微球, 直径普遍低于 2 mm。Osaka University 利用微封装技术制备出直径 2~7 mm 的空心聚苯乙烯微球, 但壁厚相对较大(100 μm 范围内)。为了保证壁厚均匀性, 要求两相间的密度匹配偏差小于 0.02 g/cm^3 , 为此, 采用双组分溶剂系统替代单一溶剂系统成为重要的工艺参数。常用的双组分溶剂系统为 1, 2-二氯乙烷 ($\rho=1.256 \text{ g}/\text{cm}^3$, 20 $^\circ\text{C}$)-甲苯 ($\rho=0.8669 \text{ g}/\text{cm}^3$, 20 $^\circ\text{C}$) 系统。

在 Osaka University 和 Soane Technologies Inc. (加拿大), 采用乳液微封装技术制备聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 空心微球的关键技术之一是水/油/水乳粒发生器 (triple orifice droplet generator) 的制备。由于过程的可控化, 该微球制备工艺技术又称为质量控制微封装技术(Controlled-Mass Microencapsulation, CMM)。其主要优点是可以根据需要控制目标微球的直径和壁厚, 但该发生器涉及的技术过于复杂。

1994 年, 张林等人在国内率先开展了乳液微封装技术制备 PS 空心微球的研究。由于当时各种条件的制约, 他们制备得到的 PS 微球距离实验用 PS 微球存在相当差距, 如微球的壁厚均匀性、表面光洁度以及微球尺寸等。同时, 对于影响微球制备的各种因素未能进行系统的研究。

1 乳液微封装技术

1.1 多重乳液

Becher 在其著作 “Emulsion: Theory and Practice” 中给出了多重乳液的定义, 即 “所谓多重乳液是指这样的两类乳液并存的乳液系统, 其中油滴分散在水相中, 同时自身又包裹着水相, 即水包油包水乳液($W_1/O/W_2$)。”^[4]

从结构上， $W_1/O/W_2$ 多重乳液可以划分成三种类型，即：油滴中仅包含单个水珠的 A 型；油滴中含有少量小水珠的 B 型以及油滴中充满大量小水珠的 C 型，如图 1 所示。在实际的多重乳液体系中，上述三种类型的乳液往往同时存在，但根据所用乳化剂和制备方式的不同，其中一种类型占有优势。

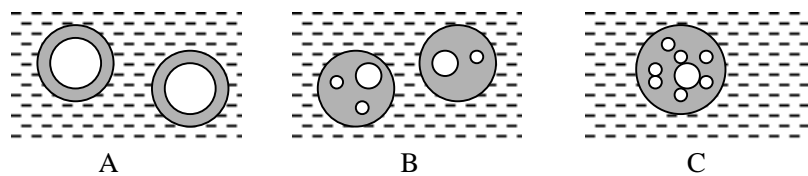


图 1 $W_1/O/W_2$ 多重乳液的分类

多重乳液是热力学不稳定体系，它力图缩小其内部，外部液滴的界面面积使体系的自由能降低。其方式可以有以下几种：(1) 外部油滴聚结成更大的油滴；(2) 内部小水珠发生聚结，使体积变大；(3) 内部小水珠被赶出油滴，使油滴中的水珠数目减少，甚至为零；(4) 内部水珠通过油相逐渐扩散，使体积不断缩小直至最后消失。事实上，上述几种过程可能同时发生^[5]。在一定条件下，通过上述过程，不同类型的 $W_1/O/W_2$ 多重乳液可以相互转换。

从热力学稳定性的角度上比较，上述三种类型的 $W_1/O/W_2$ 多重乳液中 B 型的稳定性好于 A 型和 C 型，而 A 型的稳定性最差。但对于乳液微封装技术制备空心塑料微球而言，需要的正是 A 型 $W_1/O/W_2$ 多重乳液。

1.2 $W_1/O/W_2$ 多重乳液与空心微球

利用 $W_1/O/W_2$ A 型多重乳液制备空心 PS 微球的原理如下：以一定浓度的聚苯乙烯有机溶液为油相，采取适当的方式制备得到 A 型 $W_1/O/W_2$ 多重乳液。在一定的条件下，随着油相中的有机溶剂逐渐扩散到 W_2 相中，油相浓度逐渐增大直至最后完全固化，形成 PS 球壳，如图 2 所示。

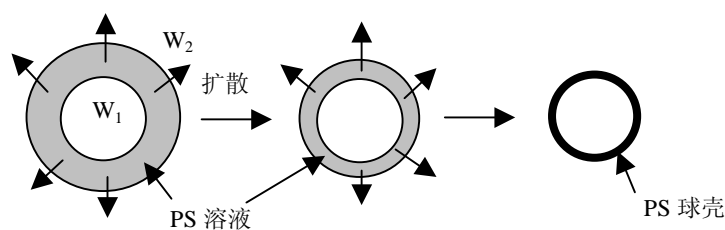


图 2 乳液为封装技术制备 PS 微球原理

由于 ICF 实验对微球的特殊要求，因此在利用乳液微封装技术制备空心 PS 微球中，必须考虑各实验参数，如表面活性剂、相比、有机相浓度、温度、水相组分等对微球几何参数与品质参数的影响。

2 表面活性剂的影响

2.1 表面活性剂对微球直径分布的影响

为研究表面活性剂的行为及其对微球制备的影响，在固定其他实验参数的条件下，选用了以下几种表面活性剂进行研究：十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵和单油酸山梨醇 (Span80)。

在油/水体系中加入表面活性剂，在降低界面张力的同时，根据 Gibbs 吸附定理，表面活性剂必然在界面发生吸附，形成界面膜。乳状液稳定性的决定因素是界面膜的强度与紧密程度。若界面膜中吸附分子排列紧密，不易脱附，膜具有一定的强度与粘弹性，则可以得到稳定的乳液。十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠和十六烷基三甲基溴化铵均属于离子型表面活性剂，在吸附生成的界面膜中以负离子或正离子形式排列。单油酸山梨醇 (Span80) 为非离子表面活性剂，在水溶液中不电离。

根据 Schofield-Rideal 油/水界面膜状态方程，在离子和非离子表面活性剂条件下的界面膜状态方程可以分别表示为^[5, 6]

非离子表面活性剂：

$$\pi(A - A_0) = ikT \quad (1)$$

离子表面活性剂：

$$(\pi - \pi_e)(A - A_0) = ikT \quad (2)$$

其中 $\pi = \gamma_{ab}^0 - \gamma_{ab}$ ，是由于表面吸附分子后表面张力下降产生的“膜压”， A 为表面活性剂在界面膜中所占的平均面积，简称分子面积； A_0 为吸附分子的协面积，相当于三维空间 van der Waals 公式中的常数 b ，是某一分子独占、而其他分子不能进入的面积， i 为常数。 π_e 表示在离子型表面活性剂条件下，由于吸附层处于电离态，因此在对膜压 π 的贡献中，除碳氢链间的内聚力外，尚存在同种电荷间的排斥力。比较式(1)，式(2)，显然，在离子型表面活性剂下，由于同种电荷间的排斥力，吸附分子较非离子表面活性剂下占有更大的面积，因此界面膜结构与非离子表面活性剂下界面膜结构相比显得疏松，乳液稳定性较差。

此外，从乳液类型的影响因素来看，相比、乳化方式和表面活性剂的亲水亲油性起着决定性的作用^[5]。表面活性剂的亲水亲油性通常以亲水亲油平衡 (HLB) 作为其量度。表 1 给出了所用几种表面活性剂的 HLB 值和临界胶束浓度 (Critical Micelle Concentration, CMC)^[6]。

表 1 实验用表面活性剂的 HLB 值与 CMC 值

表面活性剂名称	HLB	CMC/mol · L ⁻¹
十二烷基苯磺酸钠	12	1.2 × 10 ⁻³
十二烷基硫酸钠	40	8.7 × 10 ⁻³
十六烷基三甲基溴化铵	>25	9.2 × 10 ⁻⁴
Span80	4.3	10 ⁻⁶

根据聚结速度理论，乳液类型取决于形成乳液的水珠与油珠的合并速度。如果水珠合

并速度大于油珠合并速度，则得到 O/W 乳液，反之，则为 W/O 乳液。一般地，两类液滴的合并速度可表示为^[1, 5]：

油滴合并速度

$$v_o = c_o e^{-\left(\frac{B_o \phi_o^2 + \theta \epsilon_o}{RT}\right)} \quad (3)$$

水滴合并速度

$$v_w = c_w e^{-\left(\frac{B_w m \theta}{RT}\right)} \quad (4)$$

其中 θ 是表面活性剂在界面覆盖的分数， m 为表面活性剂中 CH_2 的个数， R 为气体常数， T 为绝对温度， B_o ， B_w ， c_o 和 c_w 为相关常数。在室温， $\theta=1$ 下，可以得到

$$\ln \frac{v_w}{v_o} = 2.2(\text{HLB} - 7) \quad (5)$$

式(5)表明：若 $\text{HLB} < 7$ ，有利于生成 W/O 乳液，若 $\text{HLB} > 7$ ，有利于形成 O/W 乳液；在相比和乳化方式均趋向于生成 W/O 乳液的条件下，采用 $\text{HLB} > 7$ 的表面活性剂生成的 W/O 乳液是不稳定的。

实际上，稳定的 $W_1/O/W_2$ 多重乳液的制备一般首先选用亲油性 ($\text{HLB} < 7$) 的乳化剂制备出 W/O 原始乳状液 (Primary emulsion)，然后再用适于生成 O/W 型乳状液的乳化剂 ($\text{HLB} > 7$)，在水中乳化上述原始乳状液生成 $W_1/O/W_2$ 多重乳液。

根据以上讨论，在微封装技术制备 PS 空心微球的 W_1/O 原始乳液制备中，采用十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠和十六烷基三甲基溴化铵所得乳液均为热力学不稳定体系，乳粒有“对外扩张”的趋势，有利于生成较大直径 PS 微球。图 3，图 4 分别给出了在 0.1% Span80 和十二烷基苯磺酸钠(DS)表面活性剂下 PS 微球直径与壁厚的比较。显然，采用 DS 下的微球直径明显大于采用 Span80 下所得 PS 微球的直径，同时，微球壁厚有所增加。

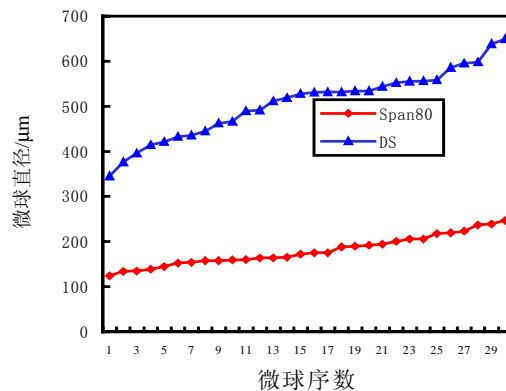


图 3 不同表面活性剂对微球直径的影响比较

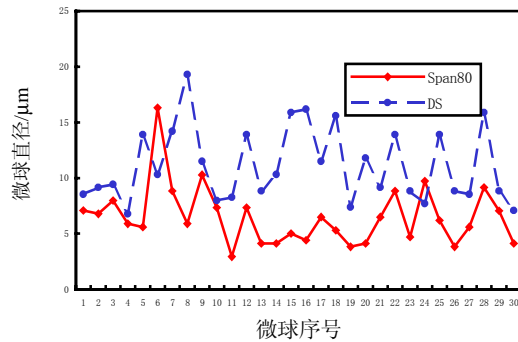


图 4 不同表面活性剂对微球壁厚的影响比较

图 5 是在采用十六烷基三甲基溴化铵表面活性剂下，表面活性剂浓度对微球直径分布的影响的粗略示意图。

尽管图 5 中各表面活性剂浓度均低于其临界胶束浓度（参考表 1），但由于高分子溶液的配合使用，仍然可以得到亚稳定的 W_1/O 乳液。图 5 表明：存在特定的表面活性剂浓度，满足微球直径在给定范围内呈现最可几分布。

2.2 表面活性剂对微球表面光洁度的影响

$W_1/O/W_2$ 多重乳液是热力学不稳定体系，为降低体系的自由能，体系可能通过多种方式减少内部/外部界面面积以减小体系自由能。内部水珠通过油相逐渐扩散，使体积不断缩小即为其中的一种方式。

内部水珠的缩小，显示出水的渗透流动。这是因为在 $W_1/O/W_2$ 多重乳液中油层相当于一个半透膜，渗透作用在不同的情况下可使内部的水珠收缩或胀大。对 $W_1/O/W_2$ 多重乳液中的水在油相中的扩散系数 D_w 作近似计算，得出水在十四酸异丙酯中 D_w 为 $5.15 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [7]，此数值与非离子型或离子型表面活性剂形成的反胶束在油中的扩散系数数值(约 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)相近，却远小于水在己烷等油相中的扩散系数(约 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)。这一实验事实说明在多重乳液中，水可能是靠反胶束的形成使其通过油层的，这个过程使得内部水珠逐渐变小 [5]。

在乳液微封装技术制备空心 PS 微球的过程中，随着有机溶剂向 W_2 相的逐渐扩散，油相浓度不断增加，反胶束在其中的扩散迁移愈发困难。当油相浓度达到一定程度，反胶束将不再能够迁移，而是被“冻结”在油相中。这些“冻结”起来的反胶束在油相固化形成球壳后即成为壳壁上的缺陷。实验研究表明：(1) 由于表面活性剂的使用，微球表面光洁

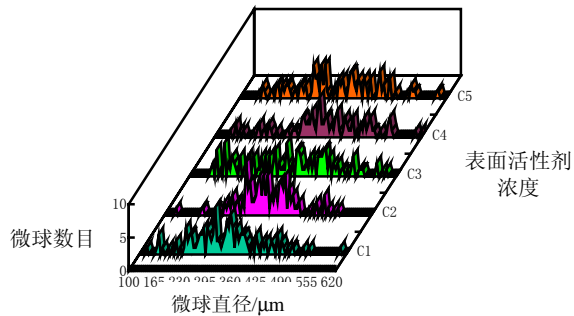


图 5 表面活性剂浓度对微球直径分布的影响

$C_1: 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; C_2: 4.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; C_3: 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L};$
 $C_4: 6.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; C_5: 7.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

度明显下降；(2) 随着表面活性剂用量的增加，微球表面光洁度下降程度愈大。

根据上述讨论，可以得出结论：在乳液微封装技术制备空心 PS 微球的工艺流程中，表面活性剂的使用一方面可以提高多重乳液体系的稳定性，另一方面又降低了微球的表面光洁度。由于 ICF 实验对微球表面光洁度的高要求，为保证微球的质量，通常情况下将避免使用表面活性剂。

3 电解质对微球表面光洁度的影响

为了获得高增益，ICF 靶丸必须具备高球形度和结构均匀性。过去的微封装法制备的 PS 微球球壁往往含有大量的微泡结构，进而引起 Rayleigh-Taylor 不稳定。

一般的观点认为：微泡的形成主要来源于 W_1 , W_2 相扩散到有机相中的水分。随着溶剂的减少，溶剂中的水分呈过饱和而成核形成水珠。固化干燥后，水分被除去而在壳壁留下大小不一的微泡。

上述观点并非完全正确。当一滴有机相加入到封闭小瓶内的 W_2 相中，我们可以观察到浑浊的油滴，从而说明有机相中有水滴存在。这类水滴并非是在非过饱和状态下形成的。可能变通的解释是这类水滴的水活性低于 W_2 相中水的水活性，水分更趋向于在有机相中形成水滴^[8]。

为减少微泡的形成，限制水往有机相的扩散似乎是一条可行之道。也就是说，寻求一种方法使水呆在水相中而不是扩散进入有机相。根据热力学的观点，为达到此目的，必须降低 W_2 相中水的活性。降低水的活性的最简便的方法就是向 W_2 相中添加盐，降低水的饱和蒸汽压。由于 W_2 相中含有作为稳定剂的聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA)，而只有极少数盐与 PVA 溶液相适合，因此首先必须选择适合的电解质。 $CaCl_2$ 和 NH_4Cl 是常用的两种与 PVA 溶液相匹配的盐。实验中，我们采用 $CaCl_2$ 作为研究对象。

对于含 5%PVA 的 W_2 相，当 $CaCl_2$ 的浓度 $<0.5\%$ 时，微球壳壁仍然存在微泡结构；当 $CaCl_2$ 浓度 $>1.5\%$ 后，微球壳壁基本无微泡结构存在。同时，由于电解质的加入会引起体系稳定性的下降，因此，综合两方面的因素，实验用 $CaCl_2$ 的浓度一般控制在 $1.5\% \sim 2.0\%$ 之间。图 6 给出了使用 $CaCl_2$ 与否两种情况下显微镜观察得到的微球表面状况照片。

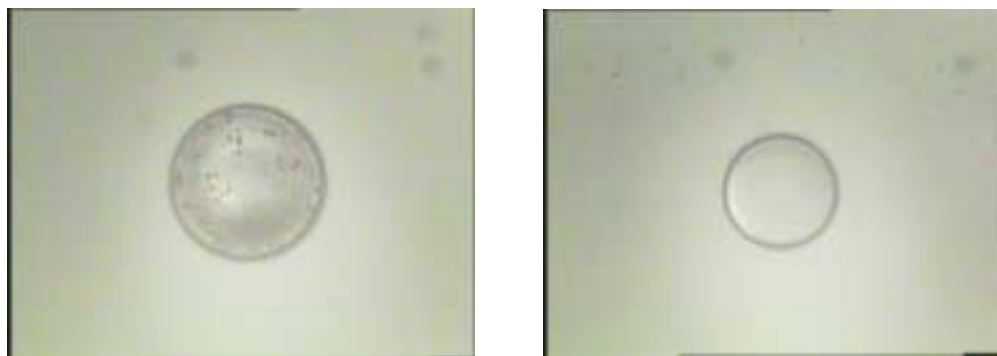


图 6 $CaCl_2$ 对微球表面光洁度的改善

4 水溶性聚合物对乳液的稳定作用

4.1 水溶性聚合物吸附层的稳定机制

多重乳液的稳定性是影响乳液微封装法制备空心 PS 微球的关键因素。乳液的稳定性分为热力学稳定性、动力学稳定性和聚集稳定性三个方面。一般地，一方面，乳液体系，特别是含有较大粒径乳粒的乳液体系是热力学不稳定体系。另一方面，由于能垒和（或）熵垒及 Brown 运动，乳液能够在相当长时间内稳定存在，具有一定动力学稳定性。此外，视乳液体系的分散度是否随时间变差，体系具有或好或坏的聚集稳定性^[9]。从乳液法制备 PS 微粒（包括 PS 空心微球）的观点考虑，乳液体系的动力学稳定性是研究的重点。

乳液的动力学稳定性是乳液体系中乳粒间相互作用的结果，主要包括：(1) 扩散双电层间的静电斥力；(2) van der Waals 引力；(3) Born 斥力；(4) 空间立体效应。由于 Born 斥力是短程作用力，而扩散双电层间的静电斥力在非水介质中几乎不起作用，即使在水介质中其作用程度也受到相当的限制，因此在一定程度上，空间立体效应是体系稳定的主要原因^[10]。

增强乳液体系的空间立体稳定效应，一般有两种途径：在乳粒表面接枝或吸附聚电解质，或者是通过水溶性聚合物在乳粒表面的吸附来增加体系的稳定性。

表征乳粒表面聚合物吸附层的主要参数有：

- (1) 单位面积吸附链段数，即吸附量 Γ ；
- (2) 吸附层有效厚度 δ ；
- (3) 沿乳粒表面法线方向上的链段密度分布 $\rho(z)$ ；
- (4) 链轨中的链段数与链环及链尾中的链段数相比所占有的份额 $\langle p \rangle$ 。

当含聚合物吸附层的两个乳粒相互靠近时，体系总的相互作用自由能 G_i 视乳粒间距 h 的大小（大于或小于 2δ ）而有不同的贡献项。当 $h < 2\delta$ 时，

$$G_i = G_E + G_A + G_{el} + G_{mix} + G_{ad}$$

其中， G_E 和 G_A 分别表示静电斥力势和 van der Waals 引力势的贡献项； G_{el} 表示由于体积限制，链段构像熵变化引起的自由能变化，在任何情况下均表现为斥力势； G_{mix} 表示由于链段/溶剂相互作用以及乳粒相互作用区域内链段浓度变化引起的自由能的变化，受 Flory 链段/溶剂相互作用参数 χ 的制约， G_{mix} 可表现为斥力势或引力势；在 Θ 溶剂（ $\chi=1/2$ ）条件下， $G_{mix}=0$ ； G_{ad} 表示由于乳粒吸附层聚合物的链环或链尾与另外乳粒裸露表面发生吸附而引起的自由能的变化，在多数情况下表现为引力势。

图 8 给出了在两种不同覆盖度下，体系总的自由能 G_i 随乳粒间距 h 的变化曲线。在低覆盖度条件下， G_i 有极小值 G_{min} ，乳粒间由于桥联效应而发生絮凝；在高覆盖度（ $\theta \rightarrow 1$ ）条件下， G_{min} 消失，乳粒相互聚集的趋势减小。

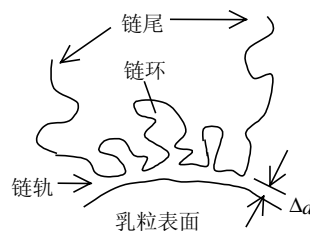


图 7 聚合物吸附层结构

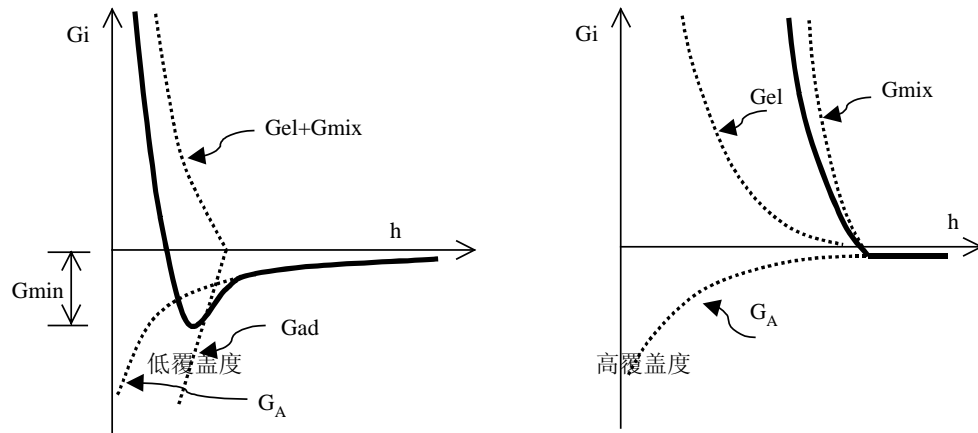


图 8 自由能/乳粒间距曲线

$G_E=0$ (无电荷乳粒), $\chi < 1/2$ (良溶剂)

4.2 水溶性聚合物稳定剂的选择

可溶性高分子均聚物，如聚环氧乙烷 (PEO)，有时可以作为有效的乳液稳定剂，但不具有良好稳定剂所必须的不可逆吸附作用。

常见的高分子共聚物稳定剂主要有六种类型，如图 9 所示。作为有效的稳定剂，高分子一方面应当含有可牢固吸附在乳粒表面的“锚”链段，另一方面应当含有可在分散介质中充分伸展的“伸展”链段（包括尾链段和链环，参见图 7）。同时，在一般情况下，两种链段的重量比应接近 1:1。对于乳液微封装法制备空心 PS 微球而言，上述要求可以表述为：高聚物具有明显的亲油链段和亲水链段。在此条件下，聚合物在乳粒表面的吸附表现为多点吸附。聚乙烯醇 (PVA) 是满足上述条件的最常见的聚合物稳定剂。

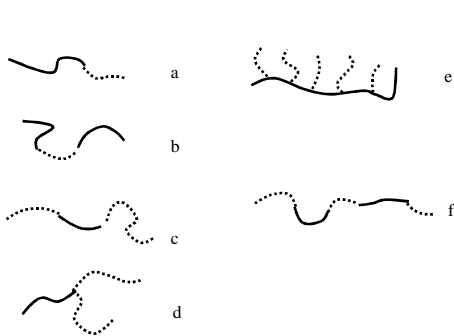


图 9 高分子共聚物稳定剂类型

- a——AB 共聚物； b——ABA 嵌段共聚物；
- c——BAB 嵌段共聚物； d——简单接枝共聚物；
- e——梳型接枝共聚物； f——无规共聚物；
- 实线——“锚”链段； 虚线——伸展链段。

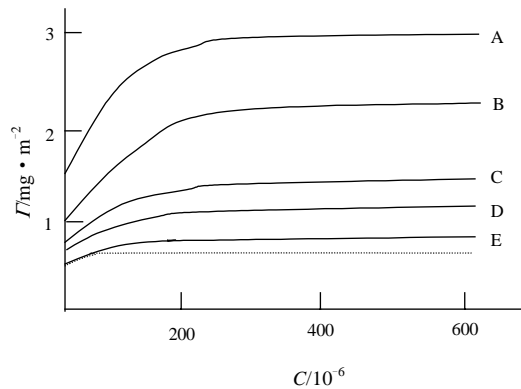


图 10 吸附量 Γ 平衡聚合物浓度 C 关系曲线

- 实线——PVA (W_M : A 67000, B 43000, C 28000, D 17000, E 8000)；
- 虚线——PEO (W_M : 50000)。

由于部分水解的原因，聚乙烯醇（如 88% 水解聚乙烯醇）中含有聚醋酸乙烯酯，成为事实上的无规共聚物。作为“锚”段的聚醋酸乙烯酯链段可以牢固地吸附在 PS 乳粒表面，而聚乙烯醇伸展链段则在水介质中呈伸展状，起到稳定乳粒的作用。图 10 给出了不同分子量的 PVA 和 PEO 的吸附平衡浓度与吸附量 Γ 的关系曲线。显然，PVA 的空间稳定效果远远强于 PEO。因此，在乳液微封装法制备空心 PS 微球的 W_2 相中，采用 PVA 作为稳定剂以提高 $W_1/O/W_2$ 多重乳液的稳定性。

4.3 水溶性聚合物稳定剂分子量的选择

如前所述，乳粒表面所吸附的聚合物分子链段密度一般是不能完全屏蔽粒子间的 van der Waals 引力的，因此要求吸附层厚度大于 van der Waals 引力的有效作用范围，减小引力作用的影响。可以想象，分子量愈高，聚合物在乳粒表面形成的吸附层愈厚，稳定效果愈好，如图 10 所示。

另一方面，从聚合物吸附动力学的角度考虑，高分子量聚合物稳定剂达到平衡吸附所需时间相对较长；同时，随着分子量增加，聚合物稳定剂（如 PVA）在分散介质中的溶解性下降，聚合物分子链在溶剂中的伸展受到限制，导致稳定效果有所下降。

图 11 揭示了部分水解 PVA 稳定剂分子量对 PS 胶粒临界絮凝温度 (CFT) 的影响。由于在通常情况下，絮凝总是发生在与 θ 点相关联的临界点附近，因此，CFT 随稳定剂分子量的变化在一定程度上反映了聚合物稳定剂稳定效果的变化。图 11 表明：在初期，CFT 随 PVA 分子量增加而增大（相应于稳定性增加；PVA 具有低临界溶液温度 LCST）；在 W_M 约为 10^4 （聚合度 $\overline{DP} \sim 200$ ）达到极大值；此后，随 PVA 分子量的增加，CFT 呈现一定的下降趋势并在 W_M 约为 2×10^4 （聚合度 $\overline{DP} \sim 400$ ）附近达到某一定值。有鉴于此，我们在乳液微封装法制备 PS 空心微球的过程中，采用分子量 W_M 约为 2.2×10^4 （水解度 88%）的 5% PVA 水溶液配合 2% $CaCl_2$ 作为 W_2 相取得了良好的效果：所得 PS 微球最大直径 ϕ_{max} 约为 3.0 mm，表面光洁。图 12 给出了不同直径的 PS 空心微球的照片。

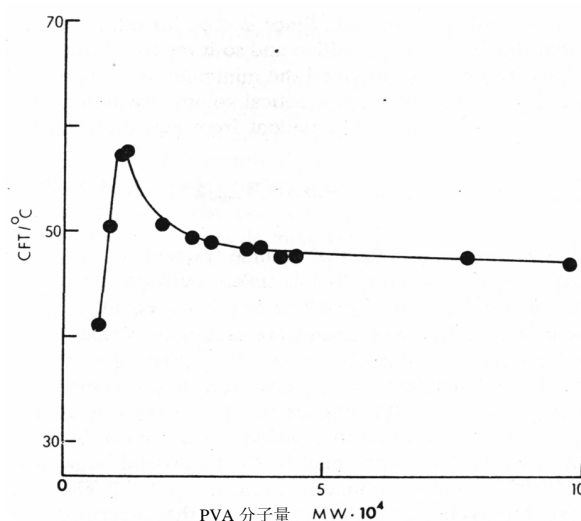


图 11 聚乙烯醇分子量对稳定性的影响



图 12 不同直径 PS 微球照片

4.4 低温预吸附

PVA 具有低临界溶液温度 (LCST), 其 Θ 温度大约在 300 K 左右。由于 G_{mix} 是否表现为引力势或斥力势主要取决于 $(1/2-\chi)$ 的符号, $(1/2-\chi) > 0$, G_{mix} 表现为斥力势; 反之, 则表现为引力势。根据 Flory 理论

$$1/2 - \chi = \Psi_2 (1 - \Theta/T)$$

其中 Ψ_2 为混合熵参数, 在 Θ 温度附近可作为常数处理。因此, $(1/2-\chi)$ 的符号取决于 Ψ_2 的符号和 Θ/T 的大小。对具有 LCST 的聚合物稳定剂, 如 PVA 而言, 在 $T \sim \Theta$ 区域, $\Psi_2 < 0$, 当温度 T 逐步升高并超过 Θ 温度时, G_{mix} 从斥力势转化为引力势, 从而降低了乳液的稳定性。

在乳液微封装法制备空心 PS 微球的过程中, 聚合物壳层的固化是在约 60 °C 条件下进行的。为保证在此条件下 PVA 具有足够的稳定作用, 根据聚合物吸附的特点: 不可逆性和吸附平衡时间的存在, 实验中采用在低温下进行预吸附处理的方法以实现在固化过程中稳定乳液的目的。研究表明: 经过低温预吸附处理后, 在无任何表面活性剂的情况下, 依靠 PVA 水溶液可以制备得到相对稳定的 $W_1/O/W_2$ 多重乳液, 保证了 PS 微球制备的高产率, 为下一步的微球挑选提供了更多的选择。

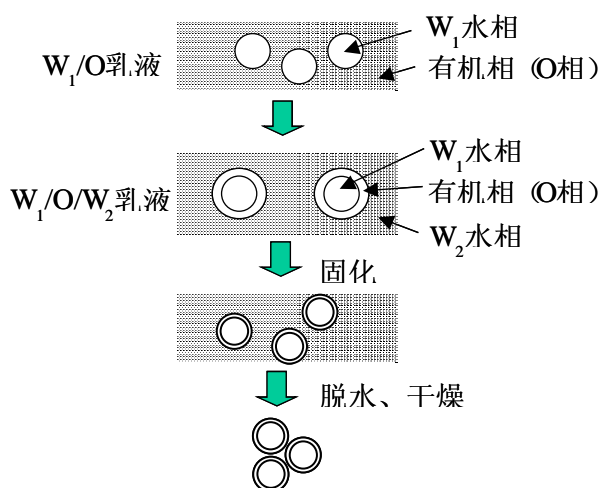


图 13 乳液微封装技术制备 PS 微球工艺流程

在上述研究工作的基础上, 根据实验需求建立了无乳粒发生器的乳液微封装技术制备 PS 空心微球的工艺流程, 如图 13 所示。采用该工艺可以成功制备直径 200~3000 μm , 壁厚 0.8~15 μm , 表面粗糙度 $Ra \sim 0.4 \text{ nm}$, 微球同心度 $\geq 95\%$ 的空心聚苯乙烯微球。图 14, 15 分别给出了典型的 PS 微球的直径分布 (小于 400 μm 微球已过滤) 和原子力显微镜下观察到的表面形貌。

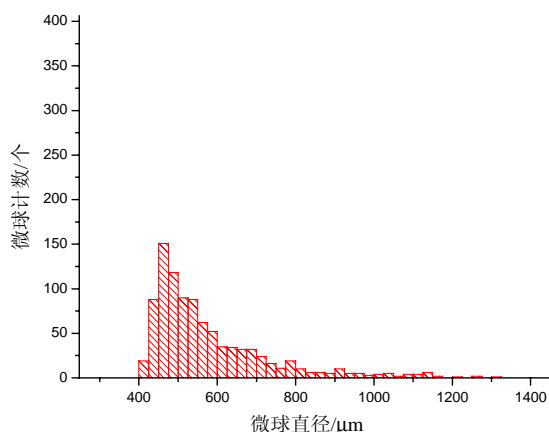


图 14 典型的 PS 微球直径分布

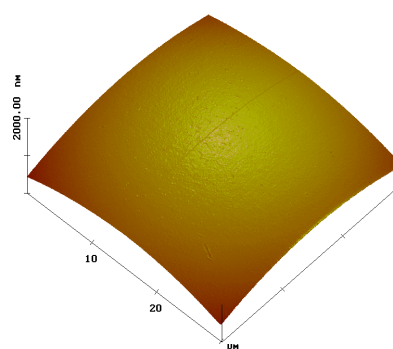


图 15 PS 微球表面原子力显微镜照片

参 考 文 献

- 1 常铁强等.《激光等离子体相互作用与激光聚变》. 湖南科学技术出版社, 1991
CHANG Tieqiang, et al. Laser plasma interactions and laser fusion. HU Nan Science Press, 1991
- 2 Cook R. Production of Hollow Microspheres for Inertial Confinement Fusion Experiments. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1995, 372, 101
- 3 Foreman L. The Technology of Target Fabrication for ICF. Proceeding of the Forty Fifth Scottish Universities Summer School in Physics, St. Andrews, August 1994, 219
- 4 Becher P. Theory and Practice, 2nd ed., Reinhold, New York, 1965, 149
- 5 顾锡人, 朱步瑶, 马季铭等 编著. 《表面化学》. 科学出版社, 1994, 182
GU Xiren, ZHU Buyao, MA Jiming, et al. Surface Chemistry. Science Press, 1994, 182
- 6 赵国玺 编著. 《表面活性剂物理化学》. 北京大学出版社, 1991, 164~181
ZHAO Guoxi. Physical Chemistry of Surfactant. Beijing University Press, 1991, 164~181
- 7 Florence A T, Whitehill D J. Colloid Interface Sci., 1981, 79: 243
- 8 McQuillan B W, Elsner F H, Stephens R B, et al. The Use of CaCl_2 and other Salts to Improve Surface Finish and Eliminate Vacuoles in ICF Microencapsulated Shells. Fusion Technology, 1999, 35(2): 198
- 9 王果庭. 胶体稳定性. 科学出版社, 1990, 1
WANG Guoting. Colloid Stability. Science Press, 1990, 1
- 10 张开. 高分子界面科学. 中国石化出版社, 1997, 114~117
ZHANG Kai. Polymer Interface Science. China Oil Chemistry Press, 1997, 114~117