

填表说明

一、本报告中相关的技术或数据如涉及知识产权保护、军工项目保密等内容，请作脱密处理。

二、请用宋体小四字号撰写本报告，可另行附页或增加页数，A4纸双面打印。

三、表中所涉及的签名都必须用蓝、黑色墨水笔，亲笔签名或签字章，不可以打印代替。

四、同行专家业内评价意见书编号由工程师学院填写，编号规则为：年份4位+申报工程师职称专业类别(领域)4位+流水号3位，共11位。

一、个人申报

(一) 基本情况【围绕《浙江工程师学院(浙江大学工程师学院)工程类专业学位研究生工程师职称评审参考指标》，结合该专业类别(领域)工程师职称评审相关标准，举例说明】

1. 对本专业基础理论知识和专业技术知识掌握情况(不少于200字)

作为材料与化工专业的研究生，我系统掌握了本专业的基础理论知识和核心技术能力。基础理论方面，通过《高分子化学》《高分子物理》《化工原理》《化工流变学》等核心课程的学习，深入理解了材料结构与性能的构效关系，熟悉材料热力学、动力学及反应工程的基本原理。例如，在材料设计领域，我能够通过选取不同物性的单体、反应条件以及反应助剂，得到一定的规律以制得目标产物；在化工领域，掌握了传质、传热及反应动力学的基本模型，可结合Aspen Plus等仿真工具对化工流程进行模拟优化。此外，我还系统学习了材料表征技术(如XRD、SEM、TEM、DSC等)和化工过程分析手段(如GC-MS、HPLC)。

2. 工程实践的经历(不少于200字)

本人于2023年9月4日至2024年8月30日在浙江传化化学集团担任助理工程师进行实习工作，专业实践训练累计361天(单位考核前)，其中项目研究天数120天(单位考核前)。本次于传化实践主要围绕聚合物微胶囊材料的合成进行，合成能包裹特殊物质，有特殊作用的聚合物微胶囊。项目名称：聚合物微胶囊的合成；项目来源：实践单位提供；主要研究目标和技术难点：将特殊材料(香精、发泡剂等物质)包裹在聚合物微胶囊中，并能够控制其逸散过程。另于2023年8月21日开始至2023年9月3日在浙江巨化技术中心有限公司进行实习生的工作，主要负责整理资料。

3. 在实际工作中综合运用所学知识解决复杂工程问题的案例(不少于1000字)

在实际工作中，本人针对芯片制造关键辅材的国产化需求，系统开展了丙烯酸酯共聚物接合片与聚氨酯发泡抛光垫的制备工艺探索。在芯片封装接合片材料开发中，采用悬浮聚合法成功制备了AN/BA/MA/GMA四元共聚物体系。实验表明，当AN含量为8wt%、MA占比60%时，材料在0℃下的断裂伸长率降至1.2%，满足低温脆断要求；引入7wt%的GMA功能单体可使150℃储能模量稳定在0.06MPa以上，有效维持高温黏接稳定性。通过动态黏弹性测试发现，该体系在50-95℃区间储能模量呈现上升趋势，证实了环氧基团的热交联效应，而1wt%丙烯酸的添加使常温模量提升15%却不影响加工性能。研究同时揭示了材料性能的调控机制：AN的氰基通过偶极作用形成物理交联网络，抑制了分子链滑移，BA的长烷基侧链提供柔性支撑，MA的 α -甲基位阻则增强了链段刚性，三者的协同作用实现了低温脆性与高温模量的平衡。当GMA含量超过10wt%时，由于环氧基团开环交联形成的三维网络导致材料溶解性急剧下降，GPC测试显示分子量分布指数从7.2骤降至1.6，证实了交联网络对高分子链运动的限制作用。

在热膨胀微球制备环节，创新采用VDC/AN/MMA(5:2:3)三元共聚壳层与异戊烷发泡剂体系，通过悬浮聚合成功构建核壳结构。研究发现中性纳米氧化硅CC503较碱性型号更利于稳定Pickering乳液界面，7.5wt%添加量可使微球平均粒径控制在5.7 μ m且膨胀倍率达86.3。深入分析表明，CC503的疏水表面特性使其在油水界面形成致密保护层，液滴聚并率较N3010体系降低72%，异戊烷包覆效率提升至19.9%。交联剂EGDMA的引入显著影响发泡特性：当用量从0.1wt%增至0.4wt%时，壳层凝胶含量由23.8%提升至79.0%，但膨胀倍率从27.5倍骤降至6.1倍。

。流变分析显示过度交联导致壳层黏弹性失衡，在升温过程中储能模量始终高于损耗模量，黏流特性指数下降83%，阻碍了发泡剂的有效膨胀。特别值得关注的是，当壳层共聚物中VDC含量低于30%时，气体阻隔性能下降导致起始发泡温度提前至75.7℃，但最大膨胀温度仍维持在119℃以上，证明VDC单体对微球热稳定性的关键作用。

将自制TEPMs应用于聚氨酯抛光垫制备时，发现微球粒径与添加量对孔结构具有决定性影响。采用5.7 μm微球在4-8wt%添加量区间，可形成20-25 μm均匀闭孔，孔隙率达35%且硬度维持80-85HA；而106.5 μm大粒径微球即使2wt%添加即引发孔结构不均，导致拉伸强度下降40%。深入研究表明，小粒径微球的比表面积优势使其在预聚体中分散均匀，固化过程中形成的闭孔结构使压缩回弹率高达92%，优于传统机械发泡工艺的78%。但当添加量超过8wt%时，因顶/底面微球分布差异致使材料有效利用率从85%降至65%，SEM观测显示顶面区域微球密度较底面高47%，这种梯度分布源于固化过程中的热传导差异与微球浮力迁移效应。力学性能测试进一步揭示，含8wt%小粒径微球的PU泡沫拉伸强度为2.7MPa，断裂伸长率保持182%，完全满足CMP工艺对抛光垫的机械强度要求，而同等添加量的大粒径体系因孔壁塌陷导致性能指标下降36%。

研究还系统探讨了工艺参数对材料性能的影响规律。在丙烯酸酯合成中，57℃聚合温度下引发剂EHP的半衰期与反应动力学完美匹配，8小时转化率达91%；聚氨酯固化阶段，115℃/12h工艺条件使扩链系数为1.0的体系形成规整硬段结构，FTIR检测显示氨基甲酸酯特征峰（1695cm⁻¹）强度较非优化条件提升2.3倍。通过阿基米德法测定发现，当TEPMs添加量从4wt%增至12wt%时，PU泡沫密度从0.89g/cm³线性下降至0.62g/cm³，但孔隙率超过65%后因孔洞连通导致磨粒滞留能力下降，抛光去除率降低28%。这种结构-性能的定量关系为材料设计提供了重要指导，例如通过控制微球粒径分布（PDI<1.8）可将抛光垫表面粗糙度Ra值稳定在0.8-1.2 μm，满足7nm制程对界面接触均匀性的严苛要求。

本研究建立的“组成-结构-性能”关联模型，为芯片制造辅材的国产化提供了理论支撑。在丙烯酸酯体系，通过硬/软单体配比与功能单体的协同调控，实现了-20℃至150℃宽温域的性能适配；在热膨胀微球领域，Pickering乳化与交联控制的结合，突破了低温发泡与高膨胀倍率的技术瓶颈；聚氨酯抛光垫的孔结构精准调控方案，则为替代进口产品提供了可行性路径。这些成果不仅填补了国内相关领域的技术空白，更形成了从单体合成到终端应用的全链条技术体系，对提升我国半导体产业链自主可控能力具有重要意义。

(二) 取得的业绩(代表作)【限填3项, 须提交证明原件(包括发表的论文、出版的著作、专利证书、获奖证书、科技项目立项文件或合同、企业证明等)供核实, 并提供复印件一份】

1. 公开成果代表作【论文发表、专利成果、软件著作权、标准规范与行业工法制定、著作编写、科技成果获奖、学位论文等】

成果名称	成果类别 [含论文、授权专利(含发明专利申请)、软件著作权、标准、工法、著作、获奖、学位论文等]	发表时间/授权或申请时间等	刊物名称/专利授权或申请号等	本人排名/总人数	备注
热膨胀聚合物微球及其填充的聚氨酯研磨垫的制备和性能	核心期刊	2025年05月18日	化学反应工程与工艺	1/3	

2. 其他代表作【主持或参与的课题研究项目、科技成果应用转化推广、企业技术难题解决方案、自主研发设计的产品或样机、技术报告、设计图纸、软课题研究报告、可行性研究报告、规划设计方案、施工或调试报告、工程实验、技术培训教材、推动行业发展中发挥的作用及取得的经济社会效益等】

(三) 在校期间课程、专业实践训练及学位论文相关情况	
课程成绩情况	按课程学分核算的平均成绩： 86 分
专业实践训练时间及考核情况(具有三年及以上工作经历的不作要求)	累计时间： 1 年(要求1年及以上) 考核成绩： 84 分
本人承诺	
<p>个人声明：本人上述所填资料均为真实有效，如有虚假，愿承担一切责任，特此声明！</p> <p style="text-align: right;">申报人签名： 周翔</p>	

浙江大学研究生院
攻读硕士学位研究生成绩单

学号: 22260355	姓名: 周翔	性别: 男	学院: 工程师学院	专业: 材料与化工	学制: 2.5年						
毕业时最低应获: 24.0学分		已获得: 28.0学分		入学年月: 2022-09	毕业年月:						
学位证书号:			毕业证书号:			授予学位:					
学习时间	课程名称	备注	学分	成绩	课程性质	学习时间	课程名称	备注	学分	成绩	课程性质
2022-2023学年秋季学期	研究生英语		2.0	免修	公共学位课	2022-2023学年冬季学期	产业技术发展前沿		1.5	94	专业学位课
2022-2023学年秋季学期	工程技术创新前沿		1.5	85	专业学位课	2022-2023学年冬季学期	化工流变学		2.0	87	跨专业课
2022-2023学年秋季学期	化学品设计与制造		2.0	87	专业学位课	2022-2023学年春季学期	科技创新案例探讨与实战		2.0	90	专业选修课
2022-2023学年秋季学期	研究生英语能力提升		1.0	免修	跨专业课	2022-2023学年春季学期	数学建模		2.0	81	专业选修课
2022-2023学年秋季学期	研究生英语基础技能		1.0	免修	公共学位课	2022-2023学年春季学期	自然辩证法概论		1.0	85	公共学位课
2022-2023学年秋冬季学期	工程伦理		2.0	98	公共学位课	2022-2023学年春夏学期	化学品制造技术进展		2.0	75	专业学位课
2022-2023学年秋冬季学期	研究生论文写作指导		1.0	92	专业学位课	2022-2023学年春夏学期	高阶工程认知实践		3.0	88	专业学位课
2022-2023学年冬季学期	新时代中国特色社会主义思想理论与实践		2.0	91	公共学位课		硕士生读书报告		2.0	通过	

说明: 1. 研究生课程按三种方法计分: 百分制, 两级制 (通过、不通过), 五级制 (优、良、中、及格、不及格)。
2. 备注中“*”表示重修课程。

学院成绩校核章:

成绩校核人: 张梦依

打印日期: 2025-06-03



热膨胀聚合物微球及其填充的聚氨酯研磨垫的制备和性能

周翔^{1,2}, 余大洋², 包永忠^{1,2}

浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州, 310027

浙江大学工程师学院衢州分院, 衢州, 324000

摘要: 为了制备优异发泡性能的热膨胀微球 TEPMs 和均匀泡孔的聚氨酯研磨垫, 通过悬浮聚合法以偏氯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯为单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 异戊烷为发泡剂, 纳米氧化硅为分散剂制备热膨胀聚合物微球并用于聚氨酯发泡, 探究分散剂和交联剂用量对微球颗粒及膨胀特性的影响, 优选 TEPMs 用于聚氨酯发泡, 研究 TEPMs 在聚氨酯固化体系中发泡行为及对性能的影响。结果表明分散剂用量为 7.5wt% 时微球的起始发泡温度、收缩温度及膨胀倍率最大, 交联过度导致壳层凹陷、发泡剂包覆率降低且高温模量过大抑制膨胀, 优选微球拥有 86.3 的膨胀倍率, 其添加量不超过 8wt% 时可获得泡孔均匀且力学性能良好的聚氨酯研磨垫。

关键词: 热膨胀聚合物微球; 悬浮聚合; 分散剂; 交联; 聚氨酯研磨垫

中图分类号: TQ 325.7

文献标识码: A

Preparation and properties of thermal expandable polymer microspheres and microspheres filled polyurethane polishing pads

Zhou Xiang^{1,2}, Yu Dayang¹, Bao Yongzhong^{1,2}

1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

2. Quzhou Division, Polytechnic Institute of Zhejiang University, Quzhou, 324000

Abstract: To prepare thermal expandable polymer microspheres (TEPMs) with excellent foaming properties and polyurethane polishing pads with uniform pore size, TEPMs were prepared by suspension polymerization using vinylidene chloride, acrylonitrile, and methyl methacrylate as monomers, ethylene glycol dimethacrylate as crosslinking agent, isopentane as foaming agent, and nano silica as dispersant, and used for polyurethane foaming. Effects of dispersant and crosslinking agent dosage on microsphere particles and expansion characteristics were investigated, and TEPMs were selected for polyurethane foaming. The foaming behavior and performance of TEPMs in polyurethane curing system were studied. The results showed that when the dosage of dispersant was 7.5wt%, the initial foaming temperature, shrinkage temperature, and expansion ratio of the microspheres were the highest. Excessive crosslinking led to shell indentation, decreased foaming agent encapsulation, and excessive high-temperature modulus suppressed expansion. The preferred microspheres had an expansion ratio of 86.3, and when the dosage did not exceed 8wt%, a polyurethane grinding pad with uniform foam pores and good mechanical properties could be obtained.

Keywords: thermal expandable polymer microspheres; suspension polymerization; dispersant; crosslinking; polyurethane polishing pad

为了实现高精度抛光, 芯片化学机械研磨加工采用的聚氨酯泡沫(PUF)垫需包含均匀的表面泡孔结构^[1-3], 采用粒径分布窄的热膨胀聚合物微球(TEPMs)发泡是实现这一目标的常用策略^[4], 而通过液态低沸点烷烃发泡剂存在下的偏氯乙烯(VDC)、丙烯腈(AN)和丙烯酸酯类等单体的悬浮共聚合是

收稿日期: 2025-; **修订日期:** 2025-。

作者简介: 周翔(2000—), 男, 硕士研究生; 包永忠(1968—), 男, 教授, 通讯联系人。E-mail: yongzhongbao@zju.edu.com。

合成TEPMs的主要方法^[5-14]。当TEPMs受热时，共聚物壳层软化，芯层发泡剂汽化产生压力，微球可膨胀扩大为原体积的几十甚至上百倍^[15,16]。

TEPMs的发泡特性(起始发泡温度、起始收缩温度、发泡倍率等)与壳层聚合物组成及由其决定的热和黏弹特性、发泡剂种类和含量、微球颗粒形态等密切相关。分散体系是影响TEPMs颗粒特性的重要因素。纪立军等^[17]用氢氧化镁/十二烷基苯磺酸钠为分散剂，合成了颗粒形态良好、并可用盐酸洗涤除去分散剂的低温热膨胀微球。洪诚等^[18]使用纳米氧化硅和十二烷基苯磺酸钠为分散剂，制备了颗粒规整度较好的热膨胀微球，但粒径分布较宽。单体组成和交联剂用量是影响壳层聚合物玻璃化温度和黏弹特性的关键因素。Hou等^[19]以VDC、AN和MMA为单体，以异丁烷为发泡剂，通过悬浮聚合法制备了具有核-壳结构的热膨胀微球。Kim等^[20]研究了肉桂腈和富马酸二乙酯交联剂对AN-MMA-MAA共聚物微球膨胀特性的影响。Kawaguchi等^[21]研究了壳层聚合物模量-频率特性和膨胀性之间的关系，得出微球膨胀存在最佳的损耗因子 $\tan\delta$ 。在TEPMs用于聚氨酯发泡垫方面，徐章源等^[4]采用TEPMs和惰性气体联用的发泡方式，可较好控制PUF泡孔尺寸和孔径分布，从而保证其研磨时的抛光效果。

目前，有关TEPMs的壳层聚合物热和黏弹特性，对其在空气和聚氨酯固化环境中发泡特性影响的研究很少。本文以异戊烷为发泡剂、纳米氧化硅为分散剂，采用悬浮聚合法合成VDC-AN-MMA共聚物TEPMs，研究分散体系和交联程度对TEPMs颗粒和黏弹特性、不同环境下热膨胀行为、PUF结构及力学性能的影响，为制备高性能PUF垫提供基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

偏氯乙烯(VDC)，巨化集团公司，聚合前减压精制；丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)，麦克林公司，聚合前常压精制；乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)，麦克林公司；过氧化二碳酸二(2-乙基己)酯(EHP)，巨化集团公司；异戊烷、重铬酸钾、柠檬酸、氯化钠、氢氧化钠、氯化镁，麦克林；纳米氧化硅分散液(浓度50 wt%、平均粒径34 nm)购自阿克苏诺贝尔公司；聚氨酯预聚体(pre-PU)，济宁利多化工有限公司；4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)(MOCA)(熔点：102-107 °C)，麦克林公司。

1.2 热膨胀聚合物微球的制备

在VDC、AN、MMA质量比为5:2:3的200 g混合单体中加入一定量的EGDMA交联剂、60g异戊烷和1.2g的EHP引发剂，再加入700 g去离子水和一定质量的分散剂，将混合液用高速剪切分散机以2000 rpm剪切分散1 min，然后迅速将其倒入2 L不锈钢反应釜内，密封反应釜并用氮气置换氧气后，将反应物料加热至55 °C，控制搅拌转速为600 rpm，反应8 h。聚合结束后，将产物过滤、洗涤、室温干燥24 h、35 °C干燥12 h，得到VDC-AN-MMA共聚物热膨胀微球。

1.3 聚氨酯研磨泡沫垫的制备

将pre-PU加热至80 °C并保温5 min，将MOCA加热到115 °C使其完全熔融。将一定质量分数的TEPMs(相对pre-PU质量)与预热后的PU预聚体混合，搅拌30 s，再加入7.8 wt%(相对pre-PU质量)

的MOCA，搅拌60 s，将混合液倒入模具并放入115 °C烘箱，恒温反应8 h。

1.4 热膨胀聚合物微球和 PUF 的表征

微球壳层聚合物凝胶含量(f_{gel}): 取定量的微球包覆于滤纸中，用*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)于室温条件下萃取72 h，每隔12 h更换一次DMF溶剂，然后真空干燥凝胶至恒重，根据加入聚合物质量和凝胶质量计算微球的凝胶含量。

发泡剂包覆率(Encapsulation Ratio, E_R): 采用同步热分析仪测定聚合物微球发泡剂包覆率。测试条件为氮气气氛，以 20 °C/min 升温速率从 50 °C升至 650 °C，通过热失重曲线分析微球质量变化。按公式(1)计算得包覆率:

$$E_R = \frac{m_{FA}}{m_{TEPMs}} \times 100\% \quad (1)$$

其中 m_{FA} : 发泡剂质量; m_{TEPMs} : 微球总质量。

热膨胀微球的粒径分布采用激光粒度仪进行分析，*Span*值用式(2)计算得出

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (2)$$

热膨胀微球壳层聚合物的黏弹特性: 将微球壳层聚合物热压制成厚约1 mm、直径为25 mm的圆形样品，使用平行板夹具，采用旋转流变仪测定。

热膨胀微球发泡特性: 利用精密恒温工作台控制仪，以0.1 °C·s⁻¹ 速率升温，用显微镜观察微球膨胀过程，确定微球的起始膨胀温度(T_s)、起始收缩温度(T_{max})。用统计软件统计显微图片中200个膨胀前后聚合物微球的粒径，分别记为 R_{before} 和 R_{after} ，采用式(3)计算膨胀倍率(Expansion Ratio, E_r):

$$E_r = \frac{R_{before}}{R_{after}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 分散剂用量对热膨胀聚合物微球颗粒和热膨胀特性的影响

表1为分散剂用量对热膨胀聚合物微球平均粒径及粒径分布、 E_R 、 T_s 、 T_{max} 和 E_r 的影响。可见，随着分散剂用量的增加，微球粒径先减小后基本趋于不变。纳米氧化硅通过Pickering作用对分散液滴起稳定作用，随着纳米氧化硅用量的增加，覆盖单位表面积单体液滴（含发泡剂）的纳米氧化硅粒子数增加，分散和稳定作用增强，微球粒径减少，但当纳米氧化硅用量达到足够覆盖剪切所能达到最小液滴粒径（最大比表面积）时，则粒径基本保持不变。当纳米氧化硅用量为7.5 wt%时， T_s 、 T_{max} 和 E_r 均最大， E_r 达到86.3。

典型的热膨胀聚合物微球(C-7.5)的形貌如图1所示，微球具有良好的球形度，壳层无明显缺陷，核-壳结构完善。

表 1 分散剂种类和用量对热膨胀微球特性的影响

Table 1 Effect of dispersant types and dosage on characteristics of TEPMs

Sample	Weight percent of silica dispersant	Particle size (μm)	Span	E_R (%)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	E_r
C-2.5	2.5	16.57	1.43	18.3	88.6	113.1	22.3
C-4.5	4.5	11.51	1.93	16.5	87.6	114.5	46.7
C-7.5	7.5	5.74	1.70	19.9	90.9	86.3	
C-10.5	10.5	7.04	1.87	26.7	89.6	115.7	50.1
C-12.5	12.5	8.33	1.87	21.6	88.6	113.5	27.5

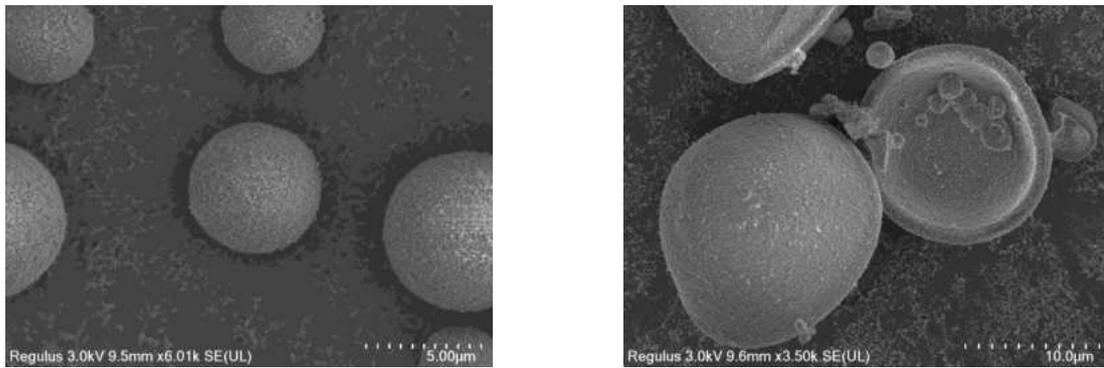


图 1 采用纳米氧化硅分散剂合成的微球的SEM照片

Fig.1 SEM micrographs of TEPMs prepared by using nano-silicon dioxide dispersant

图2为采用不同分散剂种类和用量所制得的TEPMs发泡前后的照片。

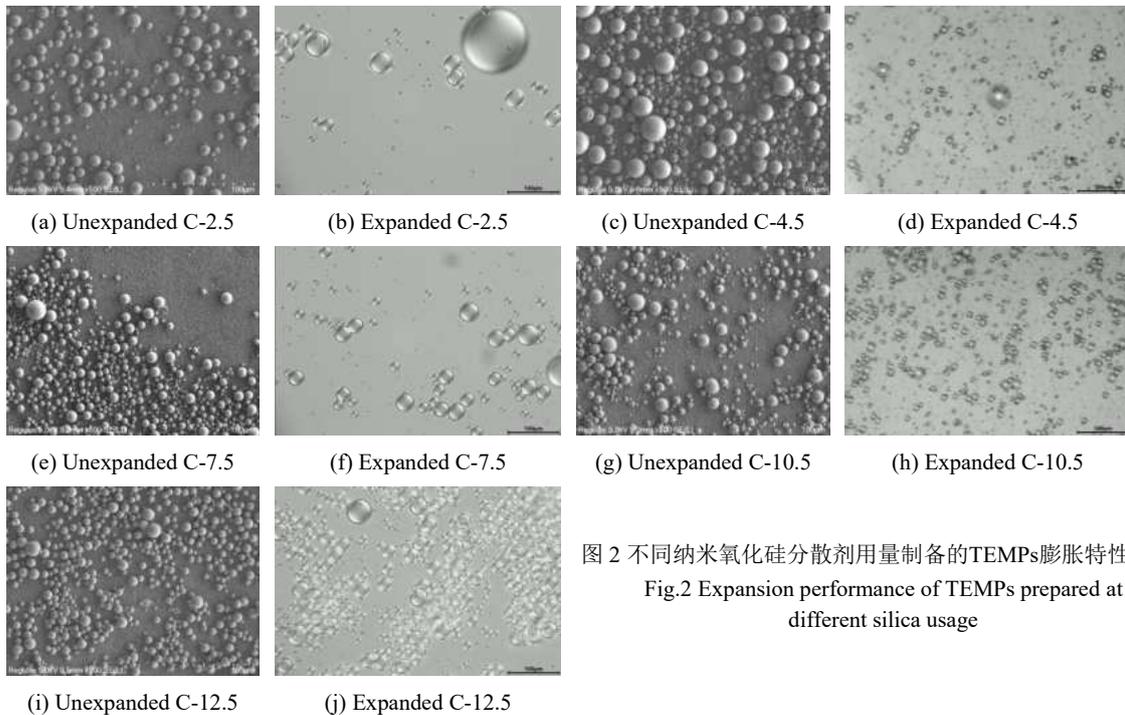


图 2 不同纳米氧化硅分散剂用量制备的TEPMs膨胀特性
Fig.2 Expansion performance of TEPMs prepared at different silica usage

尽管各组微球的Span值差异不显著，但可观察到分散剂用量提升，显著改善高分散剂添加量微球

的膨胀均匀性。均匀分布的纳米SiO₂可填补壳层聚合物网络中的缺陷，减少加热时发泡剂的局部爆破性释放；壳层中纳米SiO₂的刚性效应延缓发泡剂释放速率，使微球膨胀过程更可控，从而获得尺寸分布更集中的膨胀产物。

图3为不同纳米氧化硅分散剂用量制备的热膨胀微球的热失重曲线。

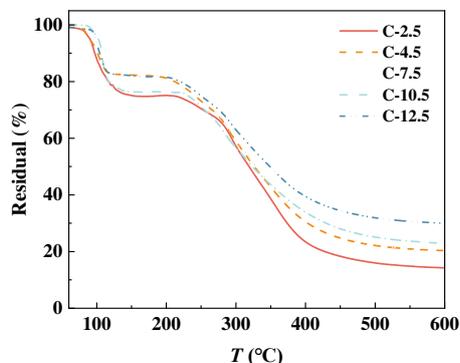


图 3 不同纳米氧化硅分散剂用量合成的热膨胀微球的热失重曲线

Fig.3 TGA curves of TEPMs prepared at different silica usage

随着分散剂用量的增加，微球壳层上氧化硅分散剂逐渐增加，对发泡剂的包覆效率逐渐增加，不同温度下的剩余质量分数增加。作为微球的芯材，异戊烷在液滴的聚并和分散过程中容易挥发。充足的分散剂能够实现更好、更均匀的异戊烷包覆效果，从而改善微球的发泡效果和均匀性。增加分散剂用量有利于提高微球对发泡剂的包覆效率，但同时会提高微球壳层上氧化硅的残留率，影响热膨胀效果。

2.2 EGDMA 交联剂用量对热膨胀微球特性的影响

在投料单体组成、单体/发泡剂比、分散剂用量相同条件下，交联单体用量对热膨胀微球平均粒径和粒径分布、 E_R 、 f_{gel} 、 T_s 、 T_{max} 和 E_r 的影响如表2所示。不添加交联剂时，壳层聚合物过软，致使微球在合成过程中膨胀。增加交联剂用量，不仅能增加微球合成过程的稳定性，而且有利于扩大稳泡温程 ($T_{max}-T_s$)，膨胀倍率随交联剂用量增加显著下降。

表 2 EGDMA用量对微球特性的影响

Table 2 Effect of EGDMA dosage on characteristics of TEPMs

Sample	EGDMA (wt%)	Particle size (μm)	Span	E_R (%)	f_{gel} (%)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	E_r
C12.5-0.1	0.1	7.0	1.94	21.6	23.8	86.6	113.5	27.5
C12.5-0.2	0.2	7.4	1.85	15.4	51.2	88.1	116.1	15.3
C12.5-0.4	0.4	8.8	1.92	11.7	79.0	88.4	119.7	6.1

EGDMA交联剂用量对发泡前后微球形貌的影响图4、5所示。

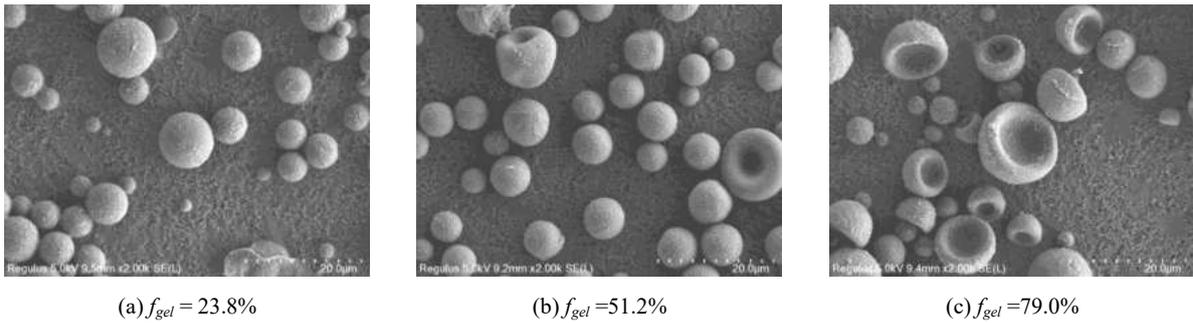


图4 微球壳层共聚物凝胶含量对微球形貌影响

Fig.4 Effect shell copolymer f_{gel} on TEPMs morphologies

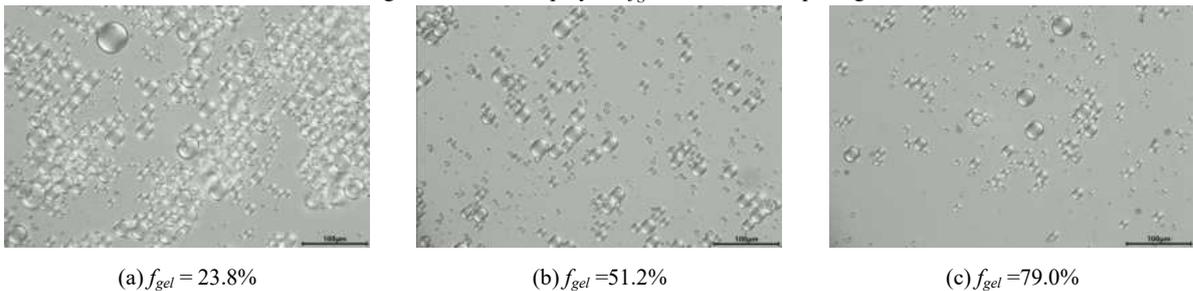


图5 壳层聚合物交联度对空气中微球膨胀性能的影响

Fig.5 Effect of shell copolymer f_{gel} on the expansion performance of TEPMs in air

当EGDMA用量为0.1wt%时，热膨胀微球具有光滑表面和良好的核-壳结构形貌；当EGDMA用量为0.2wt%时，微球圆整度降低，部分微球出现壳层凹陷现象；当EGDMA用量为0.4wt%时，微球出现大量壳层凹陷现象。在聚合过程中，单体转变为密度较大的聚合物，体积收缩，微球壳层聚合物受到收缩应力作用。当壳层聚合物未交联或轻度交联时，发泡剂产生的内部膨胀应力和收缩应力趋于平衡，聚合物微球能够保持良好的球形形貌和均匀厚度。当壳层聚合物具有高的交联度时，微球壳层聚合物受到的收缩应力大于膨胀应力，造成微球壳层部分凹陷。当EGDMA用量为0.1wt%时，微球膨胀后粒径大而分布窄；当EGDMA用量为0.2wt%时，出现膨胀率小甚至不膨胀的微球；当EGDMA用量为0.4wt%时，不膨胀微球明显增多。微球圆整度降低、壳层凹陷易造成各微球内包覆的异戊烷量不均，部分微球内少发泡剂或无发泡剂，导致出现膨胀前粒径分布相似，膨胀后粒径分布相差大的现象。

图6、7为不同交联程度微球的热失重曲线和壳层聚合物的黏弹谱线（储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和损耗因子 $\tan\delta$ 随温度的变化）。

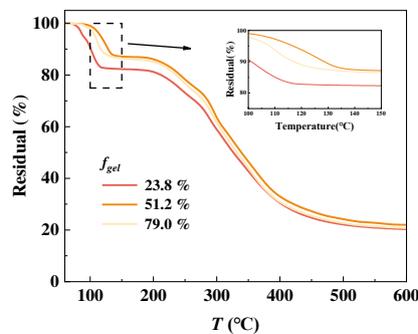


图6 不同凝胶含量壳层聚合物的微球热失重曲线

Fig.6 TGA curves of TEPMs with different f_{gel} of shell copolymer

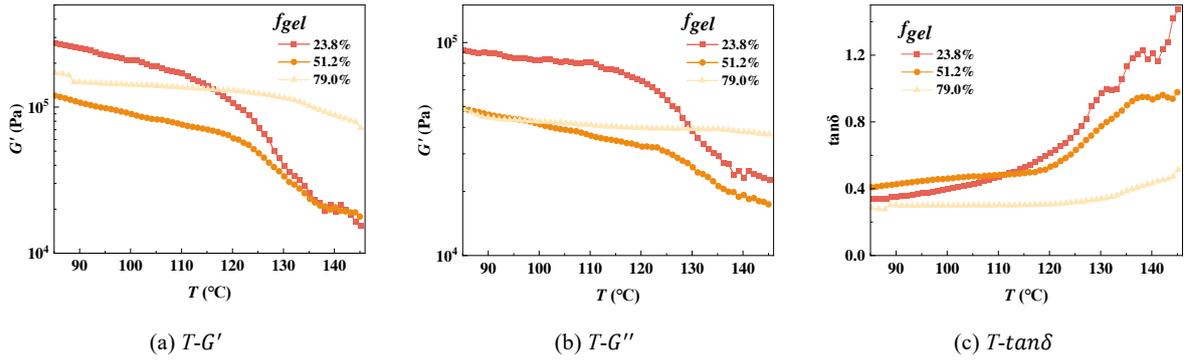


图 7 不同凝胶含量微球壳层聚合物的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 随温度的变化(频率为1Hz、应变为1%)

Fig.7 Variations of G' (a), G'' (b), and $\tan\delta$ (c) with temperature at 1Hz, 1% for shell polymer of TEPMs with different f_{gel}

随着壳层聚合物凝胶含量的增加，微球中异戊烷开始逸散温度、完全逸散温度（50~150 °C TGA曲线中靠前、靠后的拐点）略有升高，解释了 T_s 、 T_{max} 随着壳层聚合物交联度的增加而升高。交联程度增加，微球对异戊烷的包覆效率较明显减小，这是因为壳层分子链段交联会使得微球聚合物壳层在聚合期间产生收缩抵抗力不均匀分布，导致微球表面形成部分凹陷。微球凹陷结构导致异戊烷发泡剂分布不均匀且更容易逸散，受热时也更难膨胀，发泡剂包覆率和微球膨胀倍率由此降低。

图 7 (a)、(b) 中， G' 和 G'' 均随温度升高而减小，不过凝胶含量的升高使得模量突降温度延后，且突降温度与微球 TGA 曲线中残留率突降温度基本一致，凝胶含量为 79.0%的壳层共聚物在温度大于 130 °C时，仍保持较高的 G' ，图 4.9 (c) 中，110 °C后 $\tan\delta$ 随着凝胶含量的增加而降低，随着凝胶含量的增加，胶囊壳层聚合物变得更加坚韧。另外，微球在其 T_{max} 时 $\tan\delta$ 均未达到 1，说明在微球壳层出现缺陷时，壳层仍以弹性为主，高凝胶含量所带来的高弹性使得壳层共聚物在到达分解温度前无法拥有足够的黏性，进而使得微球无法有效膨胀。

2.3 热膨胀微球在聚氨酯固化体系中发泡行为及对性能的影响

使用粒径分布窄的固相发泡剂-热膨胀微球进行聚氨酯发泡，可有效控制孔径，并通过调整其用量便利地调节抛光垫的孔隙率。图8为放大30倍的PU泡沫的形态。当热膨胀微球（C-7.5）添加量为0.5~4 wt%时，随着微球添加量增加，PUF的泡孔数量明显增长，但泡孔之间无明显合并现象，孔隙率也逐渐上升，分别为5.7%、11.2%、19.8%、36.5%，泡孔平均直径亦逐渐增长，分别为21.5 μm 、21.9 μm 、24.2 μm 、25.2 μm ，发泡后尺寸与空气中发泡相当；当热膨胀微球添加量为8 wt%时，PUF达到最大孔隙率49.6%，泡孔密集仍无明显合并，与4wt%添加量相比，泡孔平均直径有所减小，为22.9 μm ；当热膨胀微球添加量为12 wt%时，泡孔减少并出现明显合并现象，泡孔平均直径为41.7 μm ，同时PUF出现裂纹等缺陷。

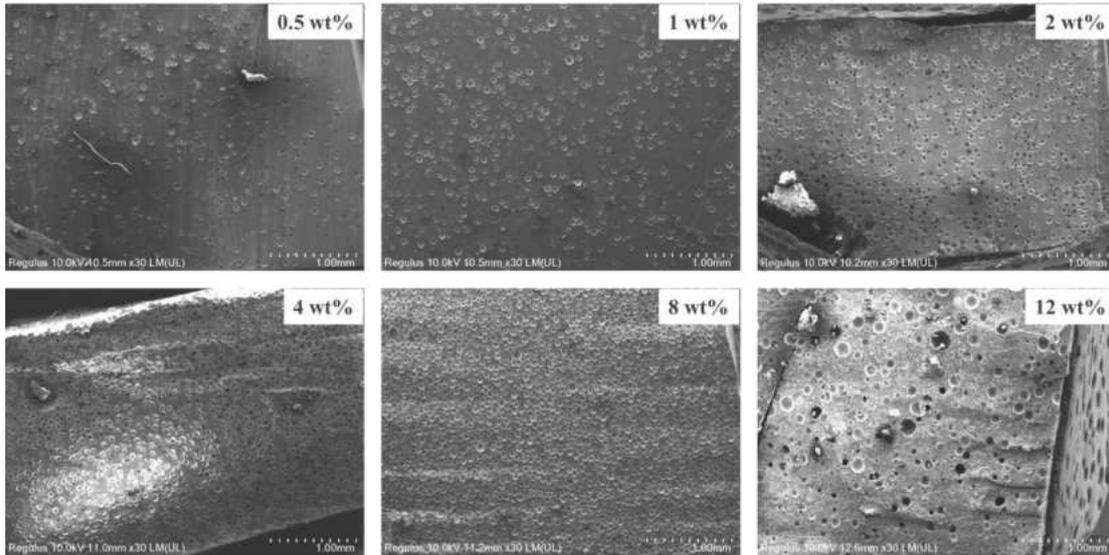


图 8 不同热膨胀微球添加量时PUF的形貌
Fig.8 Morphology of PUF added with different amount of TEPMs

不同热膨胀微球添加量制备的PUF的硬度、应力-应变曲线、拉伸强度和断裂伸长率如图9、10所示。材料表面硬度与孔隙率相关，PUF在固化过程中会出现上表面、中间主体和下表面孔隙率存在明显差异的情况，表现为上表面泡孔数量多、下表面泡孔数量小，导致上、下表面硬度差。当微球添加量为0.5~4 wt%时，材料和泡孔分布较为均一，添加量>8 wt%时，材料和泡孔分布均一性下降，导致上、下表面硬度相差较大。当微球添加量为0.5~8 wt%时，随着添加量的增加，PUF的拉伸强度和断裂伸长率总体呈下降趋势，但拉伸强度均大于2 MPa，材料断裂伸长率均大于150%。

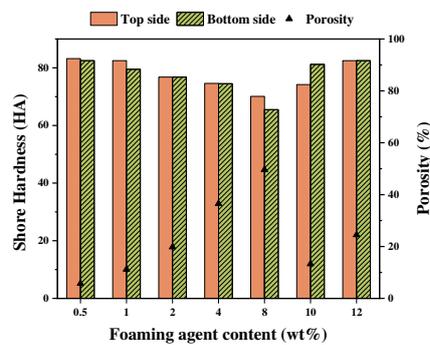


图 9 热膨胀微球添加量对PUF孔隙率和硬度的影响
Fig.9 Effect of added TEPMs amount on hardness and porosity of PUF

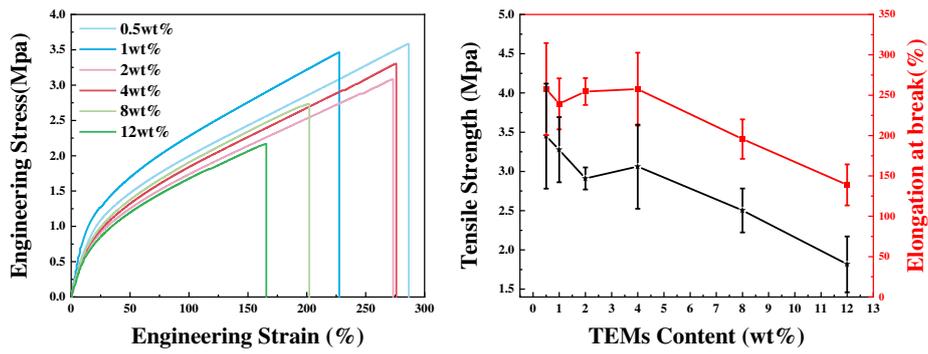


图 10 不同热膨胀微球添加量PUF的应力-应变曲线、拉伸强度和断裂伸长率

Fig.10 Stress-strain curves, tensile strength and elongation at break of PUF prepared with different usages

3 结论

采用发泡剂异丁烷存在下、以纳米氧化硅为分散剂的悬浮聚合制备了VDC-AN-MMA共聚物热膨胀微球，随着分散剂用量增加，聚合物微球平均粒径先减小后趋于基本不变，分散剂用量适中(7.5 wt%)时，起始发泡温度、起始收缩温度和发泡倍率最大。交联剂EGDMA用量过大时，微球形貌不规整，出现壳层凹陷现象，发泡剂包覆率下降，同时壳层聚合物在膨胀温度仍有高的模量，均导致其发泡倍率降低。热膨胀微球在聚氨酯固化过程中发泡良好，发泡倍率与空气中自由发泡相当，当热膨胀微球添加量不超过8 wt%时，PU抛光垫具有较均匀的孔径分布，孔隙率随添加量的增加而增大，拉伸强度大于2.5 MPa，断裂伸长率大于150%，基本满足PUF抛光垫要求。

参考文献:

- [1] Stefanov Y, Schwalke U. Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Planarization[J].
- [2] LIAO R, YU W, ZHOU C. Rheological control in foaming polymeric materials: I. Amorphous polymers[J]. *Polymer*, 2010, 51(2): 568–580.
- [3] PRASAS A, FOTOU G, LI S. The effect of polymer hardness, pore size, and porosity on the performance of thermoplastic polyurethane-based chemical mechanical polishing pads[J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(17): 2380–2393.
- [4] 徐章源,韩赫熙,许惠映,等.多孔聚氨酯抛光垫及其制备方法[P].韩国:CN2022 10713743.8,2022-09-27.
- [5] 谢贵明,王稚阳,包永忠.水相添加剂对热可膨胀聚合物微球颗粒结构和膨胀特性的影响[J].*化工学报*, 2015, 66(11): 4682–4688.
XIE G M, WANG Z Y, BAO Y Z. Effect of water phase additives on particle structure and expansion behavior of thermal-expandable polymer microspheres[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(11): 4682–4688.
- [6] ZHOU S, ZHOU Z, XU W, et al. Water as blowing agent: preparation of environmental thermally expandable microspheres via inverse suspension polymerization[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(10): 1026–1034.
- [7] JONSSON M, NORDIN O, KRON A L, et al. Thermally expandable microspheres with excellent expansion characteristics at high temperature[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(1): 384–392.
- [8] KIM H T, JALADI A K, LEE Y J, et al. Thermal expansion behavior of thermally expandable microspheres prepared by suspension polymerization using P(AN-MMA-MAA) core/shell[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2020, 41(2): 190–195.
- [9] KAWAGUCHI Y, OISHI T. Synthesis and properties of thermoplastic expandable microspheres: the relation between crosslinking density and expandable property[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(2): 505–512.
- [10] SAFAJOU-JAHANKHANEMLOU M, ABBASI F, SALAMI-KALAJAHI M. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/graphene-based thermally expandable microcapsules[J].
- [11] HU J, ZHENG Z, WANG F, et al. Synthesis and characterisation of thermally expandable microcapsules by suspension polymerisation[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2009, 38(5): 280–284.
- [12] 陈国顺,柴延军,卞嘉祺,等.高膨胀倍率低温热膨胀微球的制备[J].*塑料工业*, 2023, 51(9): 156–162.
CHEN G S, CHAI Y J, BIAN J Q, et al. Preparation of thermal expansion microspheres with high expansion rate and low expansion temperature [J]. *Plastics Industry*, 2023, 51(9): 156–162.
- [13] KAWAGUCHI Y, ITAMURA Y, ONIMURA K, et al. Effects of the chemical structure on the heat resistance of thermoplastic expandable microspheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(4): 1306–1312.
- [14] KIM E S, LEE J H, SUH D H, et al. Influence of UV polymerization curing conditions on performance of acrylic pressure sensitive adhesives[J]. *Macromolecular Research*, 2021, 29(2): 129–139.
- [15] JONSSON M, NORDIN O, Malmström E, et al. Suspension polymerization of thermally expandable core/shell particles[J]. *Polymer*, 2006, 47(10): 3315–3324.
- [16] HOU ZS, KAN C Y. Preparation and properties of thermoexpandable polymeric microspheres[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(9): 1279–1281.
- [17] 纪立军,姜亚帅,乔炜,等.常压法合成低温热膨胀微球[J].*高分子学报*, 2015(8): 906–912.
JI L J, JIANG Y S, QIAO W, et al. Synthesis of low-temperature expanding microspheres under atmospheric pressure [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(8): 906–912
- [18] 洪诚,吴宇,郝同辉,等.悬浮聚合法合成热膨胀微球[J].*胶体与聚合物*, 2021, 39(3): 128–131.
- [19] HOU Z, XIA Y, QU W, et al. Preparation and properties of thermoplastic expandable microspheres with P(VDC-AN-MMA) shell by suspension polymerization[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2015, 64(8): 427–431.
- [20] KIM H T, JALADI A K, KIM J H, et al. Suspension polymerization of thermally expandable microspheres using cinnamitrile and diethyl fumarate as crosslinking agents[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2019, 40(1): 45–50.
- [21] KAWAGUCHI Y, ITO D, KOSAKA Y, et al. Thermally expandable microcapsules for polymer foaming-relationship between expandability and viscoelasticity[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 50(4): 835–842.

录 用 单

[2025]编字第 007 号

周 翔，余大洋，包永忠，先生/女士：

来稿《**热膨胀聚合物微球及其填充的聚氨酯研磨垫的制备和性能**》（本刊编号 2025015）已被本刊录用，特此证明。

国内统一刊号：CN 33—1087/TQ

国际标准刊号：ISSN 1001—7631

此致

敬礼

《化学工程与工艺》编辑部

2025年5月18日

