

文章编号:0253-9950(2010)02-0126-03

低密度氘代对二乙烯基苯泡沫的研制

罗 炫,方 瑜,范勇恒,崔 轶,张 林

中国工程物理研究院 激光聚变研究中心,四川 绵阳 621900

摘要:通过魏梯希-霍恩(Wittig-Horneew)反应合成了氘代对二乙烯基苯,并利用红外、核磁共振和质谱对其结构及氘代率进行了表征。同时利用高内相乳液法(HIPE)制备了低密度全氘代对二乙烯基苯泡沫。泡沫氘代率、形貌结构和力学性能表征结果表明,材料氘代率为 95%,密度为 25 mg/cm³时平均孔径为 6 μm,弹性模量为 2.58 MPa。

关键词:氘代对二乙烯基苯;魏梯希-霍恩反应;高内相乳液法;泡沫

中图分类号:TQ316.334 文献标志码:A

Fabrication of Low-Density Perdeuterated p-Divinylbenzene Foams

LUO Xuan, FANG Yu, FAN Yong-heng, CUI Yi, ZHANG Lin

Research Centre of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Deuterated polymer foams as a type of inertial confinement fusion (ICF) target material can be widely used in high-gain, high-density compression fusion targets. In this paper, the deuterated p-divinylbenzene was synthesized by the Wittig-Horneew reaction firstly. The structure of deuterated p-divinylbenzene was confirmed by FT-IR, ¹H NMR and mass spectrum. Moreover, the deuterated ratio was analyzed by ¹H NMR. After that, with the deuterated p-divinylbenzene, the low density perdeuterated polymer foams were fabricated by high internal phase emulsion. The characterization results show that the deuterated ratio of foams is 95%, the average pore size is about 6 μm and the Young's modulus is about 2.58 MPa when the density of the foam is about 25 mg/cm³.

Key words: deuterated p-divinylbenzene; Wittig-Horneew reaction; high internal phase emulsion; foam

在激光惯性约束聚变(ICF)研究中,全氘代聚合物泡沫材料除了直接用于 ICF 靶材料中以增加单位靶中热核燃料的密度外,还可用在冷冻靶中以提高液体氘的浸润性及分布的均匀性,减小瑞利-泰勒界面不稳定性,以及加强中子和分光镜的测量等研究^[1-2]。

2001 年 Steckle^[3]采用高温稀酸法制备了氘代

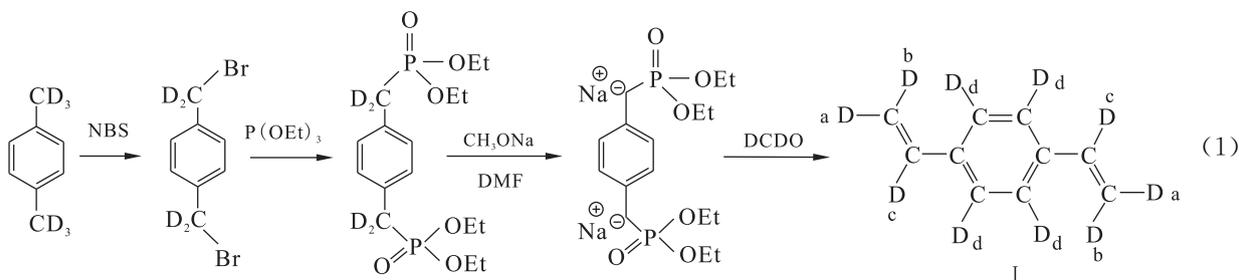
对二乙烯基苯,通过高内相乳液法(HIPE)制备出全氘代对二乙烯基苯泡沫,其氘代对二乙烯基苯合成的路线非常复杂而且成本较高。2002 年张林^[4]利用 HIPE 法制备出氘代聚苯乙烯泡沫,但是由于采用了非氘代交联剂,最终泡沫氘代率不到 90%。本工作通过热致相分离和冷冻干燥法先后获得了氘代率大于 97%的低密度氘代聚苯乙烯和氘代聚

乙烯泡沫材料^[5-6],但是该法制备的泡沫材料不能直接进行微加工成型,在 ICF 中的应用具有一定局限性。因此本工作在 Wittig-Hornew 反应制备全氘代对二乙烯基苯的基础上,开展了低密度氘代对二乙烯基苯泡沫的制备。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氘代对二甲苯(氘代率 99.8%)、氘代多聚甲醛(氘代率 98%)、甲醇钠粉末(纯度 97%),美国 Aldrich 公司;N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)、亚磷酸三乙酯、四氯化碳、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、偶氮二异丁腈(AIBN)、司本 80(span-80)、乙基苯、三氯化铝、正戊烷均为成都化学试剂公司产



1.3 氘代对二乙烯基苯泡沫的制备

采用 HIPE 法进行氘代对二乙烯基苯泡沫的制备。通过非氘代对二乙烯基苯交联共聚泡沫制备条件的探索,确定了制备氘代对二乙烯基苯交联共聚泡沫的条件如下:氘代对二乙烯基苯,1 mL;乙基苯,3 mL;蒸馏水,36 mL;span-80,0.3 g;AIBN,0.005 4 g;三氯化铝,0.003 6 g。利用该条件所得泡沫密度为 25 mg/cm³,如需增加泡沫密度,就改变氘代对二乙烯基苯与乙基苯的比例。当氘代对二乙烯基苯含量为 4 mL、乙基苯为 0 时,泡沫密度约为 100 mg/cm³。

2 结果和讨论

2.1 氘代对二乙烯基苯的结构表征

氘代对二乙烯基苯(d-DVB)的红外谱图示于图 1,C=C 的伸展吸收在 1 628.6 cm⁻¹处,=C-D 的伸展吸收在 2 273.7 cm⁻¹处,苯环上 D 的伸展吸收在 3 000.2 cm⁻¹处,苯环的伸展吸收在 1 332.1、1 413.9、1 505.2、1 573.2 cm⁻¹处,938.2、906.9、828.0 cm⁻¹处为苯环对位二取代的特征吸收区。图 2 为氘代对二乙烯基苯的²H 核磁共振谱图,图中 8.41 为苯环上氘峰的化学位移,即式(1)中产物 I 的 d 位氘,c 位的=C-D 的化学位移和 d 位

品,分析纯;蒸馏水自制。

DF-101 型恒温磁力搅拌器,浙江电子公司;C660 型中压液相色谱分离仪器,瑞士布奇公司;Avance 300 型核磁共振仪(NMR),德国 Bruker 公司;KYKY-2800 型扫描电镜(SEM),中国科学院北京中科科仪公司;Z208 型真空泵,德国 Bruker 公司;MTS810 型万能材料机,美国 MTS 公司。

1.2 氘代对二乙烯基苯的合成

氘代对二乙烯基苯的合成采用 Wittig-Hornew 反应,路线如式(1)所示,以氘代对二甲苯为起始物,经过溴代反应得到氘代 α, α' -二溴对二甲苯,然后通过磷酯化反应得到磷阴离子盐,最后通入氘代甲醛进行烯化反应,得到产物氘代对二乙烯基苯,产物产率 40%。

重合,6.75、6.17 处的化学位移分别为 =CD₂ 中两个氘的峰,即式(1)中产物 I 的 b 位和 a 位的氘,由于存在顺反结构,因此 D 的峰裂解为 2 个,三者峰面积积分比为 3 : 1 : 1。图 3 所示质谱分析结果表明,该分子的相对分子质量为 140。表征结果表明所合成产物为目标产物。

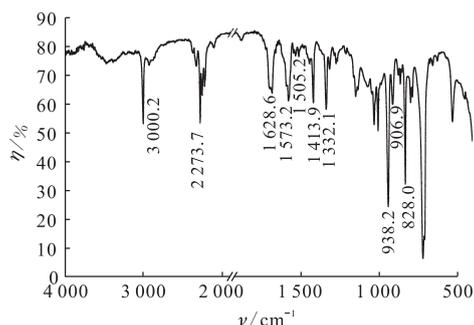


图 1 氘代对二乙烯基苯的红外谱图
Fig. 1 FT-IR spectrum of d-DVB

2.2 氘代对二乙烯基苯泡沫氘代率分析

泡沫材料的氘代率是氘代对二乙烯基苯泡沫的一个重要指标。本工作采用¹H NMR 法中的内标法^[7]进行氘代率的测定。由于泡沫结构为交联体,溶解性较差,因此目前对交联泡沫氘代率的

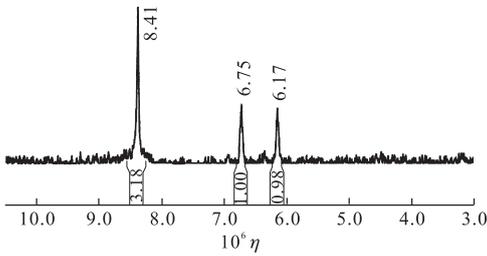


图 2 氘代对二乙烯基苯的²H 核磁共振谱图
Fig. 2 ²H NMR spectrum of d-DVB

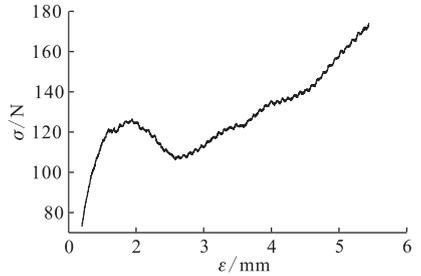


图 5 氘代对二乙烯基苯泡沫的应力(σ)-应变(ε)图
Fig. 5 Stress(σ)-strain(ε) curve of d-DVB foam
 $\rho=25 \text{ mg/cm}^3$

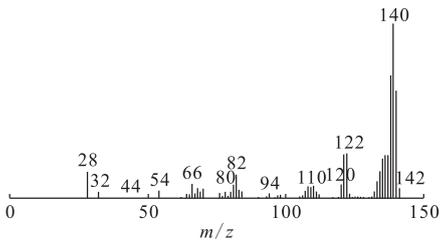


图 3 氘代对二乙烯基苯的质谱图
Fig. 3 Mass spectrum of d-DVB

3 结 论

通过 Wittig-Horneew 反应合成了能够满足需要的全氘代对二乙烯基苯,其氘代率为 95%,其结构通过红外、核磁共振和质谱分析得到确认。通过对高内相乳液法和乳液配方的研究,制备出了密度为 25 mg/cm^3 、平均孔径为 $6 \mu\text{m}$ 、弹性模量为 2.58 MPa 的具有开放状网络结构的低密度全氘代聚合物泡沫材料。

测定没有较好的办法,在此仅给出氘代对二乙烯基苯的氘代率,产物氘代率为 95%。由于在交联共聚过程中,油相稀释剂乙基苯不参与聚合反应,而参与反应的引发剂的量非常小,乳化剂和无机盐在泡沫后续处理过程中基本全部除掉,因此理论上泡沫氘代率应和单体一致。

2.3 氘代对二乙烯基苯交联共聚泡沫的形貌结构及机械性能分析

图 4 为氘代对二乙烯基苯交联共聚物泡沫的形貌结构图,泡沫平均孔径约为 $6 \mu\text{m}$ 。图 5 为氘代对二乙烯基苯交联共聚物泡沫的应力(σ)-应变(ε)图,泡沫在形变 10% 时就开始破裂,但是并没有完全破裂,到 15% 形变时泡沫材料开始蠕变,逐渐失去泡沫的弹性,直到完全失去泡沫弹性,泡沫结构完全破坏。计算结果表明,该泡沫的弹性模量为 2.58 MPa 。

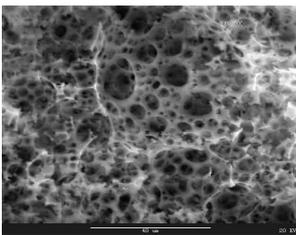


图 4 氘代对二乙烯基苯泡沫结构图
Fig. 4 Microstructure of d-DVB foam
 $\rho=25 \text{ mg/cm}^3$

参考文献:

- [1] Norimatsu T, Katayama H, Mano T. Fabrication of a Cryogenic Foam Target for Inertial Confinement Fusion Experiments[J]. J Vac Sci Technol, 1988, A6(6): 3 144-3 147.
- [2] Kodama R, Tanaka K A, Nakai M, et al. Time-Resolved Measurements of Laser-Induced Shock Waves in Deuterated Polystyrene Porous Targets by X-Ray Backlighting[J]. Phys Fluids B, 1991, 3: 239-242.
- [3] Steckle W P, Langlois D A, Small J H. Solid State Studies of High Internal Phase Emulsion Polystyrene Foams Crosslinked With Trivinylbenzene and Deuterated Divinylbenzene[J]. Polymer Preprints, 2001, 42(1): 41-42.
- [4] Zhang L, Tang Y J, Du K, et al. Preparation and Characterization of Deuterated Polymer Foams for Thermal Nuclear Fusion Targets[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A, 2002, 480: 242-245.
- [5] 罗 炫,张 林,刘 宁,等.全氘代低密度微孔聚苯乙烯泡沫的制备[J].核化学与放射化学,2005,27(3):173-177.
- [6] 贾献彬,罗 炫,杜 凯,等.氘代聚乙烯的合成与表征[J].核化学与放射化学,2009,31(3):163-166.
- [7] 于淑琴,杨兆荷.有机化合物中氘的测定[J].山东大学学报(自然科学版),1982,4:95-99.