

文章编号:0253-9950(2011)05-314-04

全氘代聚乙烯泡沫的制备与表征

李新娟¹, 单雯雯², 贾献彬^{1,3,*}, 罗炫³, 杜凯³, 张林³

1. 河南师范大学 化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007; 2. 华北水利水电学院 数学与信息科学学院, 河南 郑州 453001;
3. 中国工程物理研究院 激光聚变中心, 四川 绵阳 621900

摘要:全氘代聚乙烯泡沫具有较高D/C值(因为C—D键比C—H键有更大的裂解能,因而更加稳定),是激光惯性约束聚变(ICF)实验中急需的靶材料。采用聚合物溶液的热致相分离技术,首次通过冷冻干燥制备出具有开放状网络孔洞结构的低密度氘代聚乙烯泡沫,并研究了泡沫制备过程中影响结构的因素。采用扫描电镜对泡沫结构进行表征,结果表明,在密度为20~60 mg/cm³时,其平均孔径对应为0.2~10 μm。利用固体核磁共振、热重对最终氘代聚乙烯泡沫的氘代率和热稳定性进行了分析,结果显示,合成的氘代聚乙烯泡沫具有较好的热稳定性和稳定的氘代率。

关键词:氘代聚乙烯;热致相分离;聚乙烯泡沫;氘代率

中图分类号:O632.12 **文献标志码:**A

Fabrication and Characterization of Porous Perdeuterated Polyethylene Foams

LI Xin-juan¹, SHAN Wen-wen², JIA Xian-bin^{1,3,*}, LUO Xuan³, DU Kai³, ZHANG Lin³

1. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;
2. College of Mathematics and Information Science, North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 453001, China; 3. Research Centre of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(987), Mianyang 621900, China

Abstract: Fully deuterated polyethylene foam has higher D/C ratio and is urgently in ICF. Deuterated polyethylene foam has been fabricated at the first time by thermally induced phase separation technique and freeze drying technique. The structural morphology of the perdeuterated foam is characterized by SEM, showing its density to be 20-60 mg/cm³, corresponding to the mean pore size of 0.2-10 μm. The results of characterization by solid ¹H NMR and TG, show that the foam has a good thermal stability and a dependable deuteration ratio.

Key words: deuterated polyethylene; thermally-induced phase separation; polyethylene foam; deuterated ratio

氘代聚合物泡沫作为一种特殊的低密度、微孔聚合物泡沫,除了具有一般聚合物泡沫的所有

特性外,还具有独特的同位素效应、出色的稳定性、非常高的氘碳比,且不具有放射性等优点,因

收稿日期:2010-10-11;修订日期:2011-04-20

基金项目:高温高密度等离子体物理国防科技重点实验室基金资助项目(No. 9140C680601060C680x)

作者简介:李新娟(1977—),女,河南内乡人,博士,主要从事功能高分子材料的制备与研究

此是激光惯性约束聚变(ICF)实验中急需的靶材料^[1-2]。在激光惯性约束聚变实验中还具有非氙代聚合物泡沫材料无法比拟的很多优点。例如:全氙代聚合物泡沫在单位靶内具有较高的氙/氢(D/H)比值,增加了热核燃料密度,减小了压缩热核材料实现“点火”所需条件;在冷冻靶中可以提高液体氙的浸润性及分布的均匀性,减小瑞利-泰勒(Rayleigh-Taylor)界面不稳定性^[3]。

目前全氙代聚合物泡沫多采用高内相乳液法(HIPE)制备。张林等^[4]利用 HIPE 方法制备出氙代聚苯乙烯泡沫,但由于采用了非氙代交联剂,最终泡沫的氙代率不到 90%;Steckle 等^[5]利用 HIPE 方法,直接采用氙代对二乙烯基苯制备出密度为 0.01 g/cm³、平均孔径为 2 μm 的全氙代聚合物泡沫,但其氙代对二乙烯基苯合成的路线非常复杂而且成本较高。罗炫等^[6-7]用本体聚合方法合成全氙代聚苯乙烯,再采用冷冻干燥技术,制备了具有开放网络状孔洞结构的全氙代低密度、微孔聚苯乙烯泡沫,泡沫性能良好,但是 D/C 原子比相对较低。目前有关氙代聚合物中 D/C 原子比最高的氙代聚苯乙烯泡沫方面的研究还少有报道。

本工作拟利用阴离子聚合方法制备的氙代聚丁二烯(PB-D₆),通过氙气催化加氙的方法,制备氙代聚乙烯(PE-D₄),并结合聚合物溶液的热致相分离原理^[7]和冷冻干燥技术^[8]进行全氙代低密度聚乙烯泡沫的制备,并对制备的全氙代低密度聚乙烯泡沫的结构和性能进行表征和研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

甲醇、环己烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;ALPHA2-4 型冷冻干燥仪,德国 MARTIN CHRIST 公司;轴向冷却模具,自制;VARIAN Infinity-plus 400M 核磁共振仪,美国 VARIAN 公司;WATERS alliance GPCV2000 凝胶色谱仪由美国 WATERS 公司生产,凝胶渗透色谱(GPC)柱由英国 Polymer Laboratories 公司生产;TG-92 型热重分析仪(TGA),法国 SETARMA;KYKY-1000B 型扫描电子显微镜(SEM),中国科学院北京中科科仪公司;BR-30 型高压反应釜,德国 Berghof 公司。

1.2 氙代聚乙烯的合成

为了保持聚合物的氙代率,采用阴离子聚合方法制备全氙代聚丁二烯^[9],然后在高压反应釜

中制备氙代聚乙烯。配置 6.0 g/L 氙代聚丁二烯环己烷溶液,在 N₂ 保护下,再加入一定量的催化剂,搅拌 30 min,使之混合均匀;然后向高压反应釜中通入高纯氙气,搅拌,再缓慢排出气体,重复进行 3 次。完成后通入氙气,开始加热;待达到预定的温度后,调节压强达到计算的压强,开始反应。反应结束后,先后对产物进行离心处理、过滤提纯、加热浓缩,在过量的甲醇中析出沉淀,抽滤洗涤沉淀后在真空干燥箱中常温干燥,即得到白色的氙代聚乙烯样品。所得聚合物相对分子质量约为 198 000,分散度为 1.42,氙代率为 97.5%。

1.3 氙代聚乙烯泡沫的制备方法

制备氙代聚乙烯泡沫的过程分为相分离和冷冻干燥两个过程,溶剂的选择在这两个过程中都非常重要。由于目前关于氙代聚乙烯溶液数据的文献比较少,而氙代聚乙烯溶液的性质和聚乙烯比较接近,其在溶剂中的溶解参数借鉴聚乙烯溶液。氙代聚乙烯泡沫的制备路线示于图 1。图 1 中, T_c 为液相分离的临界温度, T_f 为溶剂的凝固温度。

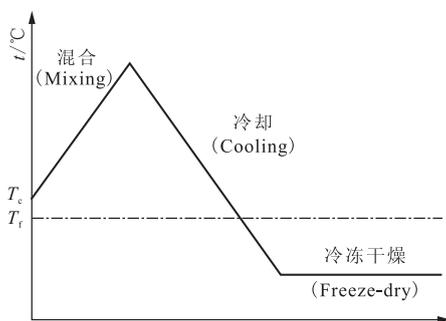


图 1 聚合物泡沫的制备过程

Fig. 1 Polymer foam manufacture process

制备过程分为以下几个步骤:

① 溶剂的选择:根据热致相分离原理和冷冻干燥原理可知,溶剂对整个泡沫的制备起着非常重要的作用。本文根据需要,对不同溶剂及混合溶剂体系进行了一定选择,主要选择了环己烷;

② 混合:向 300 mL 的环己烷中加入 1.8 g 的氙代聚乙烯,加热搅拌,缓慢升温到 80 °C,待完全溶解后,迅速倒入装有模具的称量瓶中;

③ 溶液脱气处理:在溶液中存在的气泡随着冷冻过程,一部分会逸出,但有相当多的部分会包含在冷冻体中,导致最终泡沫中存在较大孔洞,本文利用溶解在溶液中的空气粒子遇到超声波时产生气泡,从而逸出溶液,达到脱除气体的目的,脱

气处理时间不宜过长,超声波仪器功率不能太高;

④ 冷却:由于冷却速率对最终泡沫形貌结构以及性能都有十分重要的影响,本工作采用 1、20、100 °C/min 等几种冷却速率考察其对泡沫的影响,此外冷却方式对于泡沫成型有一定影响,为了减小由于溶液中心处和外围处的温度差而引起的热应力(会使最终泡沫产生破裂,特别是在冷却速率比较高的时候表现尤为突出),在冷却过程中一概采用轴向冷却的方式,相应优化最终泡沫的形貌;

⑤ 冷冻干燥:使用冷冻干燥仪器进行泡沫制备,真空度控制在 10 Pa;温度在真空度未到达前保持 -30 °C,真空度到达后,缓慢升温到室温;干燥时间为 72 h;

⑥ 干燥完毕后,取出泡沫样品,利用称量法进行密度测定(分别测出产物的质量和体积,利用 $\rho = m/v$ 得到泡沫的密度),然后把泡沫密封放入保干器内保存。

2 结果与讨论

2.1 影响泡沫结构的因素

为得到开放状网络结构的泡沫形貌,聚乙烯与溶剂体系的相分离过程应选择液-液相分离。图 1 为该制备方法的基本过程,在一定温度 Θ (溶剂与聚合物作用力为零的温度)下混合聚合物和有机溶剂,使聚合物完全溶解,泡沫密度通过改变聚合物在溶剂中的浓度来控制。泡沫形貌结构依赖于聚合物溶液在冷冻过程中所经历的不同相分离过程,即在溶剂冷冻前后,聚合物和溶剂发生液-液相分离,以及直接进行液-固相分离两种过程。所以选用合适的溶剂很重要。氘代聚乙烯在室温下几乎不溶于所有溶剂,即使在高温下也很难溶解,其中,环己烷为合适的溶剂,该溶剂在 80 °C 是聚合物的良好溶剂,聚合物溶液将经过液相分离体系进行液固相分离,随溶剂的去除形成氘代聚乙烯泡沫。

由于冷却速度对于液-液相分离过程有明显的影响,其主要的机理在以前的文献已经讨论过^[6]。通过冷却的方式导致泡沫形成的过程发生明显的相分离过程,经常获得两相交错的网络结构。如果冷却速率足够大,就有可能保存早期的分相结构;而缓慢的冷却速率却允许早期的分相结构得到充分粗化从而形成不同的相态结构。

图 2 为冷却速率大约为 20 K/min 下制得的氘代聚乙烯泡沫,图 2 中存在氘代聚乙烯粗化的骨架

结构,以及形成球晶体的氘代聚乙烯微粒体。这些球状结构的形成,导致了在低密度时泡沫骨架的疏松,以及泡沫结构强度的降低。当冷却速率更低的时候(1 K/min),几乎得不到泡沫的结构。图 3 为冷却速率大约为 100 K/min 时氘代聚乙烯泡沫的形貌结构图。由图 3 可知,在这种快速冷却的速率下,聚合物泡沫呈现出交互相错的微孔网状结构,密度为 60 mg/cm³时,泡沫平均孔径约为 0.5~10 μm。结果显示,通过快速冷却的方法,得到的氘代聚乙烯泡沫具有更好的结构形态。对比同等条件下选择二甲苯作溶剂制备的聚乙烯泡沫^[12],在环己烷中制备的聚合物泡沫具有更大的孔隙率,孔径明显变小,这主要和两种完全不同的相分离途径有关。

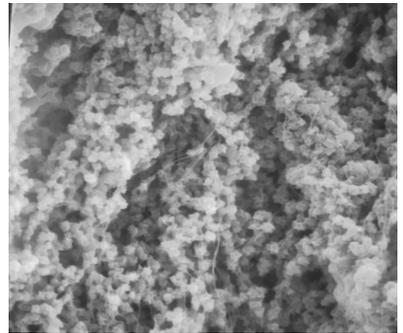


图 2 20 K/min 退火制备泡沫的结构形态
Fig. 2 Morphology and structure of the foam prepared at the cooling rate of 20 K/min



图 3 100 K/min 退火制备泡沫的结构形态
Fig. 3 Morphology and structure of the foam prepared at the cooling rate of 100 K/min

通过以上对主要影响低密度微孔泡沫形貌结构的实验条件的讨论,确定了制备低密度氘代聚乙烯泡沫的适宜条件。在此基础上,对所制备的密度为 60 mg/cm³的氘代聚乙烯泡沫相关性能进行进一步分析。

2.2 泡沫制备过程中氘代率的分析

泡沫材料的氘代率是氘代聚乙烯泡沫的一个重要指标,本工作采用 ^1H NMR 内标法^[9,11]进行氘代率的测定。因为氘代聚乙烯的溶解性原因,很难找到合适的氘代试剂。为了进一步研究氘代聚乙烯的结构及进行氘代率的计算,应用核磁共振仪,进行了一维固体 NMR 实验,先测得高速魔角旋转氢谱(^1H CRAMPS),通过对比相同质量氘代聚乙烯和非氘代聚乙烯在同一化学位移处峰面积间的比值,即可求得样品的氘代率。相对分子质量约为 1.95×10^5 的氘代聚乙烯的氘代率为 97.5%,其制备的氘代聚乙烯泡沫的氘代率为 96.3%。由此可知,泡沫制备过程中,氘代率的损耗比较小。制备过程中氘代率的变化并不显著,因此采用这种方法所得氘代聚乙烯泡沫的氘代率能较好的满足 ICF 的需要。

2.3 氘代聚乙烯泡沫的热稳定性分析

热性能作为泡沫性能的一个重要性能指标,它确定了聚合物多孔泡沫的实际使用环境,以及在受到一定力的作用下其性能随温度的变化。本工作采用热重法(TG)进行测试和分析,结果示于图4。图4为密度为 60 mg/cm^3 的氘代聚乙烯泡沫热重曲线,在升温到 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 没有失重现象,具有很好的热稳定性。

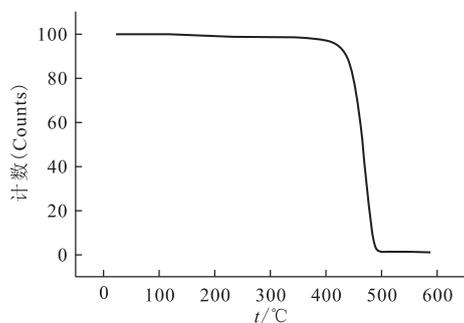


图4 20 K/min 升温速率时泡沫的热重分析图
Fig. 4 Weight loss of a foam sample prepared at the heating rate of 20 K/min

3 结论

采用阴离子聚合方法制备的全氘代聚丁二烯,再在高压反应釜中,利用高压加氘的方法,合成了氘代率为 97.5%、相对分子质量为 198 00、分散度为 1.42 的氘代聚乙烯。利用冷冻干燥技术,首次制备了具有较好结构的氘代聚乙烯泡沫。得到一系列密度为 $20 \sim 60\text{ mg/cm}^3$ 、平均孔径为

$0.2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的低密度泡沫。在冷却速率为 100 K/min 条件下制得的泡沫氘代率为 96.3%,氘代率在泡沫制备前后没有明显变化。通过热失重实验,发现制得的泡沫在升温到 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 没有明显失重现象,具有很好的热稳定性,期待在激光惯性约束聚变(ICF)实验中展现出优越的性能。

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 S 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] 罗 炫,张 林,刘 宁,等.低密度微孔聚合物泡沫的制备[J].强激光与粒子束,2004,16(2):181-184.
- [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] Luo Xuan, Zhang Lin, Du Kai, et al. Fabrication of Low Density Porous Perdeuterated Polystyrene Foams[J]. J Nucl Radiochem, 2005, 27(3).
- [6] Luo Xuan, Zhang Lin, Du Kai, et al. Study on the Fabrication of Low Density, Microporous Perdeuterated Polystyrene Foams [J]. Polym Mater Sci Eng, 2006, 22(1): 203-206.
- [7] Aubert J H, Clugh R L. Low-Density, Microcellular Polystyrene Foams [J]. Polymer, 1985, 26 (12): 2 047-2 054.
- [8] Lee J P, Lee K H, Song H K. Manufacture of Biodegradable Packaging Foams From Agar by Freeze-Drying[J]. J Mater Sci, 1997, 32 (10): 5 825-5 832.
- [9] 贾献彬,罗 炫,常冠军,等.氘代聚乙烯的制备与表征研究[J].核化学与放射化学,2009,31(3):163-166.
- [10] 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.
- [11] 吴玉蓉.用 ^1H NMR 法测定氘代溴苯的含量[J].四川大学学报:自然科学版,1997,34(6):870-871.
- [12] 罗 炫,张 林,杜 凯,等.超低密度聚乙烯泡沫的热致相分离制备[J].原子能科学技术,2008,42 (7):598-601.