

惯性约束聚变靶材中间体氘代乙醛的合成与表征*

张林 李达言 杜凯

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都, 610003)

刘维铭 高文德 肖淑兴 谢如刚

(四川大学化学系, 成都, 610064)

氘代乙醛(CD_3CDO)是合成惯性约束聚变(ICF)固体靶材料氘代聚苯乙烯(DPS)的重要中间体之一。以电石(CaC_2)及重水(D_2O)为原料,经多步液-固、气-液化学反应,合成氘代率达99.2%的氘代乙醛。介绍了氘代乙醛的合成工艺及其氘代率的表征方法,并对主要合成工艺参数等进行了探讨。

关键词 惯性约束聚变靶材料 中间体 氘代乙醛 合成 表征

中图分类号 O 628. 11

惯性约束聚变(ICF)实验研究中,靶材料及其高质量微靶的研制是ICF实验成败的关键之一。氘(氚)代聚合物固体靶是ICF内爆动力学研究中一种很有前途的高压缩密度中子靶型,也是“快点火”途径的一种有潜在优势的靶型。日本在80年代中期及90年代初率先开发出可直接用于ICF打靶实验的全氘代聚苯乙烯空心固体靶球^[1,2],随之又研制出氘-氚代聚苯乙烯($w(\text{T})=50\%$ 和 $3\% \sim 10\%$ 两种)空心固体靶^[3-5]。在以 $w(\text{T})=3\% \sim 10\%$ 的氘-氚代聚苯乙烯固体靶代替充填D-T气体燃料的空心微球进行ICF打靶实验时,燃料压缩密度达到500~1000倍液体氘-氚密度,几乎接近一次点火的指标^[5]。目前,ICF靶用氘(氚)代聚合物主要是氘(氚)代聚苯乙烯,与其它氘(氚)代聚合物相比,它主要具有:常态下化学、物理性能稳定,贮存、运输方便;成球容易,工艺重复性好;氘(氚)代率可达99%以上等优点^[6]。

为制得ICF固体靶,其首要任务就是合成相应的氘代试剂。氘代乙醛是制备氘代聚苯乙烯的重要中间体,可通过乙醇脱氢法、乙炔水合法、乙烯氧化法及饱和烃(如正丁烷)氧化法等制得^[7,8]。本文介绍乙炔水合法合成氘代乙醛工艺及其氘代率的表征方法,并对有关工艺参数进行了探讨。

* 国家高技术 863-416-3 专题及国家惯性约束聚变青年基金(96-02)资助项目

张林:男,34岁,有机化学专业,博士,助理研究员

收稿日期:1998-11-02

1 实验

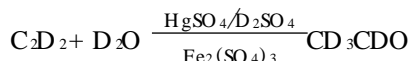
1.1 氘代乙炔的制备

将电石在惰性气氛下敲碎,将反应器加热至 400~ 600 ,并抽真空和通入氮气,以除去电石中的水分。通过恒压滴加装置逐滴加入氘代率 99.75 % 的重水,滴加速率控制在每分钟 5~ 15 滴。生成的氘代乙炔初产物依次通过 3 个洗涤器:首先通过氘代硫酸溶液以除去氨气等碱性杂质;其次通过次氯酸钠溶液以除去硫化物、磷化物及硅化物等杂质;最后通入氘氧化钠重水溶液中以除去氘代乙炔中的氯化氘等酸性杂质。经过洗涤的洁净氘代乙炔即可进入制备氘代乙醛的反应器中进行反应。氘代乙炔制备反应可表示如下:



1.2 氘代乙醛的制备

在 500 mL 三口烧瓶中加入 12 g HgSO_4 ,将其加热到 120~ 180 真空干燥 1~ 2 h。于惰性气氛下冷却至室温,加入 200 mL $w(\text{氘代硫酸}) = 18\% \sim 25\%$ 氘代硫酸重水溶液,再加入经 300 高温干燥的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 8 g,装上精馏柱、温度计及导气管,加热至 80~ 90 ,以鼓泡方式缓慢通入经净化处理的氘代乙炔。氘代乙醛产物由精馏柱顶端排出,先经 0 左右的冷阱冷却除去挟带的绝大部分 D_2O ,再于 - 30 左右收集得氘代乙醛粗品。将氘代乙醛粗品蒸馏,收集 21~ 22 的馏分,产率 30% ~ 40% (以所用重水计)。乙炔水合化学反应式如下:



2 产物氘代率的表征

有机物氘代率的表征方法主要有质谱计法、气相色谱法、光谱法、色-质联用谱仪(GC-MS)法、氢核磁共振波谱($^1\text{HNM R}$)法及氘核磁共振波谱($^2\text{HNM R}$)法等。其中 $^1\text{HNM R}$ 波谱法中又可分为标准曲线法和内标相对质量校正因子法等^[9],后者具有误差小、操作简便等优点,故采用内标相对质量校正因子 $^1\text{HNM R}$ 波谱法测定样品的氘代率。

2.1 相对质量校正因子 f 的确定

称取普通乙醛 $m_s = 259.4 \text{ mg}$ 及内标琥珀酸酐 $m_r = 49.2 \text{ mg}$,加入 0.5 mL 氘代丙酮(CD_3COCD_3)及适量参比四甲基硅(TMS)。测得乙醛氢谱峰平均积分高度 $h_s = 73.7$,琥珀酸酐氢谱平均积分高度 $h_r = 7.7$,于是相对质量校正因子 f 可由下式求得:

$$f = \frac{m_s h_s}{m_r h_r} = \frac{49.2 \times 73.7}{259.4 \times 7.7} \quad 1.8$$

2.2 样品氘代率的测定

加入氘代乙醛 $m_d = 749.3 \text{ mg}$ 、琥珀酸酐 $m_r = 19.0 \text{ mg}$ 、氘代丙酮 0.5 mL 及适量参比 TMS,振荡溶解。测得氘代乙醛氢谱峰 3 次积分平均高度 $h_d = 8.0$,琥珀酸酐氢谱峰 3 次平均积分高度 $h_r = 13.7$ 。则全氘代乙醛含氢量为

$$w(\text{H}) = \frac{m_r h_d}{f m_d h_r} \times 100\% = \frac{19.0 \times 8.0}{1.8 \times 749.3 \times 13.7} \times 100\% \quad 0.8\%$$

则氘代乙醛的氘代率为

$$w(\text{D}) = 100\% - 0.8\% = 99.2\%$$

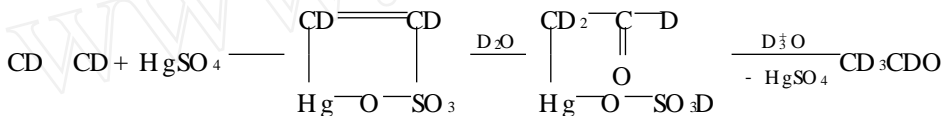
3 结果与讨论

3.1 纯净氘代乙炔的获得

取电石中心褐色部分, 并将其在反应器中加热到 400~ 600 抽真空、通氮气, 以脱出电石及反应器中的水分。此外, 电石中含有氮、磷、硫、硅等杂质, 导致乙炔粗产物中混有相应的杂质气体, 从而引起催化剂中毒失活, 降低氘代乙醛的产率, 故乙炔粗产物需经氘代硫酸、次氯酸钠重水溶液、氢氧化钠重水溶液等洗涤净化。

3.2 氘代乙炔水合反应中三价铁盐的作用

催化剂中, 只有 Hg^{2+} 具有催化活性。乙醛为较强的还原剂, 随着反应的进行, Hg^{2+} 逐渐被还原为无催化活性的 Hg^+ 和金属 Hg , 需定时补加 Fe^{3+} (如 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 等氧化剂将 Hg^+ 及金属 Hg 氧化为 Hg^{2+} 而恢复其催化活性。 Hg^{2+} 与乙炔形成络合物使乙炔分子活化, 其催化反应机理可表示如下:



3.3 氘代乙炔水合反应温度的控制

工业生产中, 乙炔水合反应温度一般为 60~ 100 。但本实验在常压下进行, 当反应温度低于 70 时, 转化率较低。此外, 液体的表面张力(γ)与温度(T)存在如下关系^[10]:

$$\gamma = k(T_c - T) / V_m^{2/3}$$

式中: k 为普适常数; T_c 为液体的临界温度; V_m 为 T 温度下液体摩尔体积。当温度接近 100 (重水临界温度为 101.4)时, 其表面张力将急剧下降并趋近于零, 此时以鼓泡方式进入溶液的氘代乙炔停留时间大为缩短, 转化率亦随之降低。故水合反应温度控制在 80~ 90 为宜。

4 结语

以电石及重水为初始原料, 经一系列实验探索, 优化出了较佳的工艺流程及反应物配比、反应温度等, 制得了氘代率为 99.2 % 的氘代乙醛。目前, 采用自制氘代乙醛已制得氘代率达 99 % 的氘代聚苯乙烯材料, 该材料已在 ICF 固体靶的研制中得到成功的应用。

参 考 文 献

- 1 Kubo U, Tsubakihara H. Development of a Coating Technique for Inertial Confinement Fusion Plastic Targets J Vac Sci Technol, 1986, A 4(3): 1134
- 2 Takagi M, Norimatsu T, Yamanaka T, et al Development of Deuterated Polystyrene Shells for Laser Fusion by Means of a Density-matched Emulsion Method J Vac Sci Technol, 1991, A 9(4): 2145
- 3 Norimatsu T, Kato Y, Nakai S Target Fabrication for Laser Fusion Researching Japan J Vac Sci Technol, 1989, A 7(3): 1165
- 4 Takagi M, Norimatsu T, Yamanaka T, et al Fabrication of Deuterated-tritiated Polystyrene Shells for Laser Fusion Experiments by Means of Isotope Exchange Reaction J Vac Sci Technol, 1992, A 10(1): 239