

文章编号: 1001-4322(2008)12-2037-04

靶用低密度聚 4-甲基-1-戊烯泡沫的制备与表征^{*}

单雯雯^{1,2}, 张 林², 徐嘉靖², 徐家云³, 杨向东³

(1. 华北水利水电学院 数学与信息科学学院, 郑州 450011; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900;
3. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘 要: 通过控制体系的受热历史, 改进了惯性约束聚变靶材料聚 4-甲基-1-戊烯(TPX)泡沫二元溶剂体系的制备工艺, 并利用 β 射线检测和 X 射线照相技术, 对不同制备工艺的泡沫柱进行密度分布表征。结果表明: 两种方法检测的结果基本一致, 即凝胶过程的冷却速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 且凝胶后采用淬冷使其快速固化的方法能制得密度分布均匀的低密度 TPX 泡沫样品, 从而确定了均匀泡沫的最佳制备工艺。由于二元溶剂体系的超低密度 TPX 泡沫样品孔径太大, 极个别大孔可达数百 μm , 均匀度极低, 所以采用 TPX 的环己烷一元溶剂体系可以成功制备出最低密度达 $3\text{ mg}/\text{cm}^3$ 的超低密度 TPX 泡沫样品, 且满足 Z 箍缩物理实验用靶的需求。

关键词: 惯性约束聚变; Z 箍缩靶; TPX 泡沫; 密度均匀性

中图分类号: TQ328.06

文献标志码: A

低密度聚合物泡沫在激光冲击波、激光-等离子体作用、惯性聚变能科学(IFE)和反应堆技术研究等方面具有广泛的应用^[1-3], 而密度及其均匀性是其关键特征指标^[4]。但是, 由于材料配方、成型工艺等的影响, 目前低密度泡沫材料大多存在一定程度的不均匀性, 这对其后续的物理实验结果将带来不良影响^[5], 所以, 制备密度分布均匀的泡沫具有极其重要的现实意义。聚 4-甲基-1-戊烯(TPX)泡沫具有本体密度低、骨架轻、强度较高、易加工成型、仅含 C, H、易实现卤素及一些金属元素的掺杂等优点, 已成为目前国际上惯性约束聚变(ICF)实验研究中应用最多的超低密度多孔材料之一。张林等人已采用萘和均四甲苯的二元溶剂体系制备出常温下是固体, 在溶剂脱出前适于机械加工成各种尺寸及规格的泡沫^[6-7], 本文重在研究该二元溶剂体系泡沫的密度均匀性控制。

国外虽已从 20 世纪 70 年代末开始进行 ICF 靶用低密度聚合物泡沫的研制, 但有关密度分布表征的研究工作到 20 世纪 90 年代末期才开始^[8-9], 而关于泡沫密度均匀性控制的研究则鲜见文献公开报道。

目前, 国外电磁内爆物理实验用靶对装配泡沫的需求指标为: 自支撑、仅含 C, H 元素的超低密度泡沫样品, 而国内所用的聚丙烯酸酯泡沫含有 O 元素, 因而对超低密度的 TPX 泡沫具有较强的需求牵引, 本文改用一元溶剂体系制备出了满足 Z 箍缩物理实验要求的超低密度 TPX 泡沫微柱。

1 实 验

1.1 材料及设备

聚 4-甲基-1-戊烯(AR)、环己烷(AR)、萘(AR)和均四甲苯(AR)均未经处理直接使用。

天平: METTLER TOLEDO MX5, 显微镜: OLYMPUS STM6。 β 射线检测的密度分布自动测量装置为实验室自制, 由自动测量系统和自动控制系统组成。自动测量系统由 β 射线放射源、准直器、 β 闪烁探测器、信号放大器和计算机计数获取单元组成。自动控制系统由 2 维位移台(位移台的移动范围为 5 cm, 移动精度可达 $0.625\text{ }\mu\text{m}$)、电动控制箱和计算机控制单元组成。低能 X 射线机及相关数据分析软件为自行研制的。

1.2 二元溶剂法低密度 TPX 泡沫的制备

由典型的二元相图可知, 控制体系的受热历史, 即改变不同的温度控制程序是制备均匀泡沫的关键, 凝胶化完成之后, 应该尽快冷却, 以减小结晶生长速度, 从而避免混合溶剂结晶对网络结构的破坏, 因此我们改进了冷却速率, 且凝胶形成后迅速淬冷, 使其网络骨架结构快速固定下来, 可形成均匀凝胶。据此, 采用改进的热诱导倒相法进行二元溶剂体系 TPX 泡沫的制备^[9]。将 TPX 聚合物加热溶解于均四甲苯/萘所组成的溶剂与非

* 收稿日期: 2007-11-12; 修订日期: 2008-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(10574096); 高温高密度等离子体物理国防科技重点实验室基金资助课题(9140C6806020707); 中国工程物理研究院基金资助课题(2007B08008)

作者简介: 单雯雯(1976—), 女, 河南新乡人, 博士, 现主要从事凝聚态物理方面的研究; shanwenwen@126.com。

溶剂混合体系,形成均相溶液后转入模具缓慢冷却。体系发生相分离,TPX 均匀网状物从溶液相中分相析出形成凝胶,然后迅速淬冷,继续冷却使溶剂凝固;待混合物凝固完全后,用精密机床加工成形;最后真空升华脱出溶剂或经 CO_2 超临界萃取干燥约 7 d 即得 TPX 泡沫。

1.3 一元溶剂法超低密度 TPX 泡沫的制备

改进的二元溶剂体系的 TPX 泡沫制备工艺可制得密度大于 10 mg/cm^3 的均匀低密度泡沫样品,然而二元溶剂法制得的超低密度 TPX 泡沫样品孔径太大,极个别大孔可达数百 μm ,不能满足实验需求,因此采用一元溶剂法制备超低密度 TPX 泡沫样品。其制备方法如下:首先按照泡沫理论密度分别称量 TPX 聚合物、环己烷加入到烧瓶中,搅拌溶解,室温下凝胶后通过液氮蒸气对样品进行从底部向上的单向冷却,最后再经冷冻干燥除去溶剂,即得具有开放孔洞结构的聚合物泡沫。

2 结果与讨论

2.1 均匀泡沫的表征

为了确定最佳制备工艺,实验首先采用 X 射线照相技术检测了在其它工艺相同条件下,凝胶后是否淬冷的两种相同密度的样品,结果为:凝胶后继续缓慢冷却的样品的均方根偏差为 3.67 mg/cm^3 (均方根偏差反映了测量数据偏离平均值的程度,该值越小,表示密度分布越均匀),而凝胶后立即淬冷的样品均方根偏差为 0.78 mg/cm^3 ,相差较大说明凝胶后的淬冷处理对制备均匀的泡沫非常关键。据此,实验分别采用凝胶阶段的不同冷却速率,即 $100, 10, 5, 1, 0.5, 0.2 \text{ }^\circ\text{C/min}$,且凝胶后淬冷制备了不同的样品。结果发现,凝胶阶段的冷却速率为 $100 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 和 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的样品均出现了破裂或塌陷现象, $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的样品出现空心现象。对于冷却速率为 $1, 0.5, 0.2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的样品从表观上看没有明显差异,分别采用 β 射线和 X 射线照相技术同时对其中的每一批样品进行对比表征,结果见图 1。

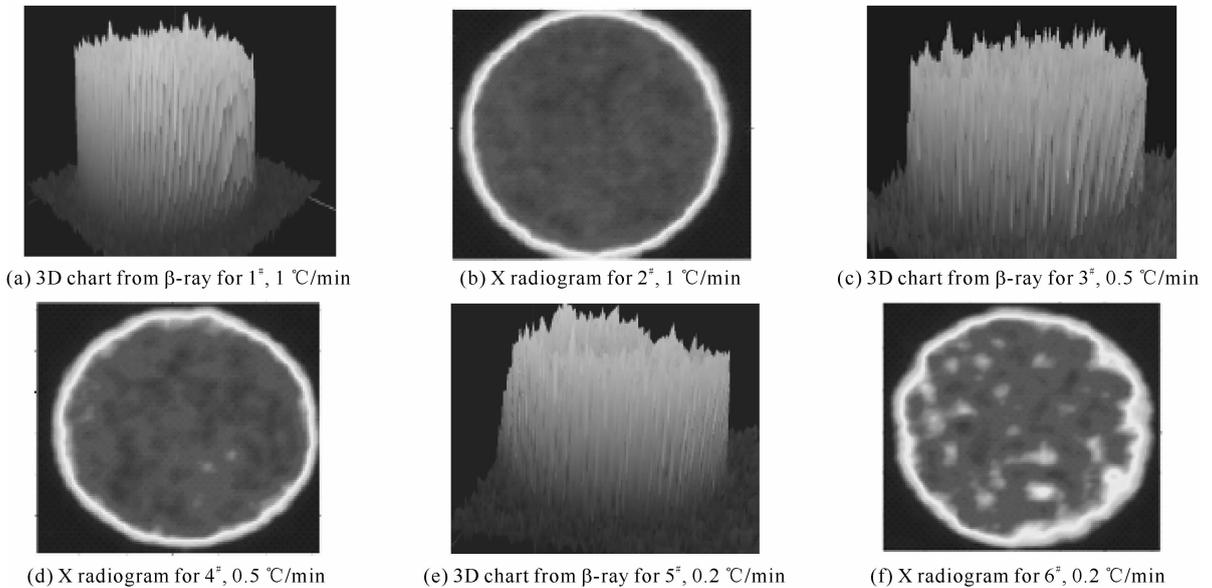


Fig. 1 Detecting results of samples prepared by different cooling rate

图 1 不同冷却速率所得样品的检测结果

2.1.1 β 射线检测结果

β 射线检测的结果参看图 1(a), (c), (e), 对其进行数据统计可得: $1^\#$ 样品的不均匀度是 6.7% , 它的冷却速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$; $3^\#$ 样品的不均匀度是 11.2% , 它的冷却速率为 $0.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$; $5^\#$ 样品的不均匀度是 11.8% , 它的冷却速率为 $0.2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。综合 3 个样品的检测结果及分析可知, $1^\#$ 样品, 即冷却速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的样品均匀度最好。

2.1.2 X 射线照相检测结果

X 射线照相技术的照片参看图 1(b), (d), (f), 各照片的数值统计结果如下: $2^\#$ 样品平均密度为 43.85 mg/cm^3 , 均方根偏差为 0.78 mg/cm^3 , 密度区间为 $41.7 \sim 46.2 \text{ mg/cm}^3$; $4^\#$ 样品平均密度为 43.92 mg/cm^3 , 均方根偏差为 1.80 mg/cm^3 , 密度区间为 $39.1 \sim 48.8 \text{ mg/cm}^3$; $6^\#$ 样品平均密度为 41.43 mg/cm^3 , 均方根偏差为

2.31 mg/cm³, 密度区间为 33.0~44.1 mg/cm³。

需要指出的是, 每一批制备工艺均测了若干个样品, 各批样品的均方根偏差统计结果见图 2。可以看出, 2[#] 样品所在的批次样品均匀度最好, 均方根偏差平均值为 0.76 mg/cm³ (附: 冷却速率为 0.5 °C/min 的样品均方根偏差平均值为 1.25 mg/cm³; 冷却速率为 0.2 °C/min 的样品均方根偏差平均值为 2.60 mg/cm³), 它与 β 射线检测的 1[#] 样品是同一批样品, 且均匀度也最好。两种检测方法所得结果基本一致, 即在其它条件一致的前提下, 冷却速率为 1 °C/min 的样品均匀度最好。

对于 mm 量级的泡沫片和几百 μm 的泡沫柱分别选用 β 射线检测和 X 射线照相技术对同一种制备工艺的样品进行对比表征, 测试所得结果基本一致, 凝胶过程的冷却速率为 1 °C/min, 且凝胶后淬冷的样品均匀度最好。

由溶胶-凝胶理论可知, 在溶胶-凝胶阶段, 冷却速率应适中: 冷却太快则不能实现充分的相分离, 甚至存在较大的温度梯度, 导致各位置的凝胶热胀冷缩程度各异, 最终出现坍塌或裂缝; 过慢则会使得浓相更浓, 稀相更稀, 从而无法形成互穿的 3 维网络结构。凝胶一旦形成, 通过淬冷使网络结构快速固化可以避免溶剂结晶对网络结构的破坏, 从而得到密度分布均匀的泡沫样品。

2.2 超低密度泡沫的表征

由称重法测得理论密度为 3 mg/cm³ 泡沫的实际密度为 5.18 mg/cm³。样品表面光滑、平直, 可以自支撑。由图 3 得, 样品是一种相互连接的开放网络结构, 孔径达数 μm。图 4 是密度为 5.20 mg/cm³ 的样品孔径分布测试结果, 所用仪器为压汞仪 (Autopore IV 9500)。通过相关软件分析得, 该泡沫的平均孔径为 3.165 μm, 在 1.74 μm 和 4.21 μm 附近孔容存在峰值 10.68 mL/g 和 4.46 mL/g。

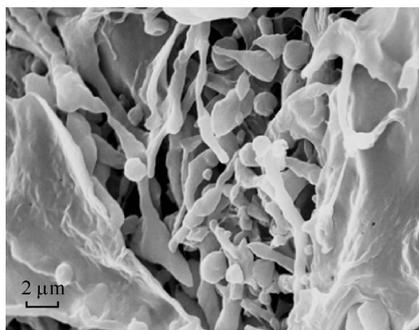


Fig. 3 SEM photo of a foam sample with a density of 5 mg/cm³

图 3 密度 5 mg/cm³ 泡沫样品的 SEM 照片

一元溶剂体系所得泡沫的孔径范围较小, 适合于原位成型泡沫的制备, 且最低密度可达 3 mg/cm³, 样品可以自支撑, 满足在 Z 箍缩靶上装配泡沫的机械性能、超低密度及所含元素为纯 C, H 的实验需求。

3 结论

采用二元溶剂体系成功制得密度分布均匀的低密度 TPX 泡沫样品, 并采用 β 射线检测技术和 X 射线照相技术对泡沫样品的密度均匀性进行了表征。实验发现, 适中的凝胶阶段冷却速率 (约 1 °C/min) 有利于制得密度分布均匀的泡沫, 凝胶后采用淬冷使其快速固化的方法能大幅度提高泡沫密度的均匀性。采用一元溶剂体系成功制备出最低密度达 3 mg/cm³ 的超低密度 TPX 泡沫样品, 可以满足 Z 箍缩物理实验用靶的需求。

参考文献:

- [1] Benuzzi A, Koenig M J, Krishnan, et al. Dynamics of laser produced shocks in foam-solid targets[J]. *Phys Plasmas*, 1998, 5(8):2827-2829.

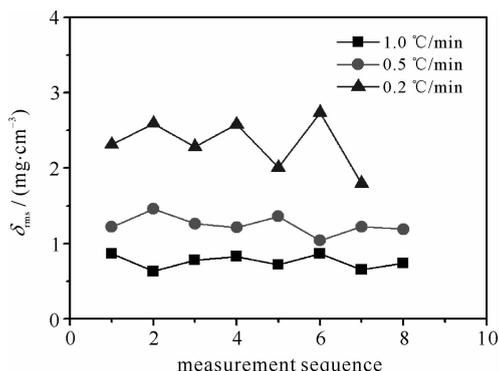


Fig. 2 Root mean square deviation of axial density for foam samples prepared by different cooling rate

图 2 不同冷却速率所得泡沫样品的轴向密度均方根偏差统计结果

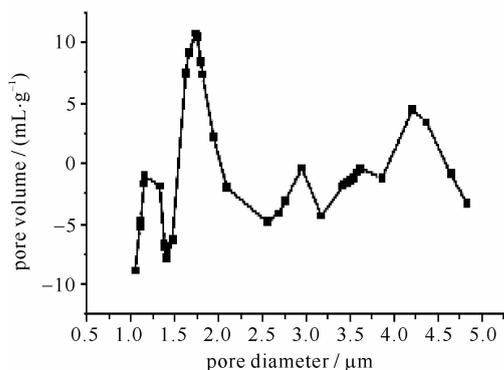


Fig. 4 Pore size distribution of ultra low-density foam samples

图 4 样品的孔径分布曲线

- [2] Watt R G, Duke J, Fontes C J, et al. Laser imprint reduction using a low-density foam buffer as a thermal smoothing layer at 351 nm wavelength[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, **81**(21):4644-4647.
- [3] Norimatsu T, Nagai K, Takaki T, et al. Issues in capsule fabrication and injection into a wet-walled IFE reactor[J]. *Fusion Eng Design*, 2001, **55**(4):387-396.
- [4] 高党忠. 低能 X 射线吸收法测量泡沫材料密度[J]. 原子能科学技术, 2005, **39**(6):540-542. (Gao D Z. Measurement of foam density by X-ray absorption method. *Atomic Energy Science and Technology*, 2005, **39**(6):540-542)
- [5] 单雯雯, 张林, 徐家云, 等. 聚丙烯酸酯泡沫密度均匀性的射线检测技术[J]. 强激光与粒子束, 2007, **19**(1):71-74. (Shan W W, Zhang L, Xu J Y. et al. Studies of experiment on the density uniformity of trimethylolpropane trimethacrylate polymer foams. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(1):71-74)
- [6] 张林, 罗炫, 杜凯. 热诱导倒相法硅掺杂 PMP 泡沫的研制[J]. 原子能科学技术, 2002, **36**(4):348-352. (Zhang L, Luo X, Du K. Preparation of Si doped poly(4-methyl-1-pentene) foam by thermal induced phase-inversion technique. *Atomic Energy Science and Technology*, 2002, **36**(4):348-352)
- [7] 杜凯, 张林, 罗炫. 铁掺杂 PMP 泡沫制备工艺研究[J]. 强激光与粒子束, 2004, **16**(6):737-740. (Du K, Zhang L, Luo X. Preparation of Fe-doping PMP foam. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, **16**(6):737-740)
- [8] Antolak A J, Demiris A, Derzon M S, et al. Fabrication and characterization of Z-pinch foam targets[J]. *Rev Sci Instrum*, 1997, **68**(1):858-861.
- [9] Antolak A J, Morse D H, Hebron D E, et al. Characterizing the uniformity of polystyrene and TPX Z-pinch fusion targets by nuclear microscopy[J]. *Fusion Engineering and Design*, 1999, **46**(1):37-45.

Preparation and characterization of low density poly 4-methyl-1-pentene foams for ICF

SHAN Wen-wen^{1,2}, ZHANG Lin², XU Jia-jing², XU Jia-yun³, YANG Xiang-dong³

- (1. *College of Mathematics and Information Science, North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450011, China;*
2. *Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China;*
3. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: The preparation techniques for poly 4-methyl-1-pentene(TPX) foams in binary solvent system applied in ICF experiments have been improved through controlling the thermal history in preparation process. Beta radiation detecting and X-ray photographic technology were introduced to analyze the foam density in this system. The results of the two methods, which are consistent with each other, revealed that the optimized condition is to keep the cooling velocity in gelatin at 1 °C/min and then quench it quickly. However, the pore size of super low density TPX foams prepared with this preparation techniques are very big, and the diameters of very few pores even reach hundreds of micron, so a single solvent system was used and the foams of lowest density 3 mg/cm³ for Z-pinch had been made. These foams prepared by in-situ molding with cyclohexane as single solvent can be mounted on Z-pinch targets, and have properties such as self-supportability, clean surface, high purity (consisting of C and H), and small pores with average diameter of 3.165 μm, thus these foams can satisfy the demand for Z-pinch loads.

Key words: inertial confined fusion; Z-pinch fusion target; TPX foam; density uniformity