

文章编号:0253-9950(2009)03-0163-04

氘代聚乙烯的合成与表征

贾献彬^{1, 2}, 罗 炫¹, 常冠军¹, 李新绢³, 杜 凯^{1, *}, 鲁在君⁴, 谢征微², 张 林¹

1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900;

2. 四川师范大学 物理与电子工程学院, 四川 成都 610068; 3. 南开大学 化学学院, 天津 300171;

4. 山东大学 化学与化工学院 高分子研究所, 山东 济南 250100

摘要:为满足激光惯性约束聚变(ICF)对氘代聚合物的需求,本工作利用阴离子聚合方法制备的氘代聚丁二烯(PBD6),通过氘气催化加氘的方法,制备了氘代聚乙烯(d-PE)。并通过红外、固体核磁共振以及高温凝胶渗透色谱(GPC)等途径对产物的纯度及氘代率进行了表征。结果表明,本工作合成的氘代聚乙烯产物具有较高的饱和度和氘代率,聚合物的分子量和分散度均达到了 ICF 实验的初步需要。

关键词:氘代聚乙烯;氘代率;钯催化氢化

中图分类号:O632.12 **文献标志码:**A

Synthesis and Characterization of Deuterated Polyethylene

JIA Xian-bin^{1, 2}, LUO Xuan¹, CHANG Guan-jun¹, LI Xin-juan³,
DU Kai^{1, *}, LU Zai-jun⁴, XIE Zheng-wei², ZHANG Lin¹

1. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China; 3. Chemistry College, Nankai University, Tianjin 300171, China;

4. Institute of Macromolecule, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

Abstract: Due to its remarkable isotope effects, excellent kinetic stability towards C—D bond break, high degree of deuteration, and being non-radioactive, deuterated polyethylene (d-PE) is widely used in many fields, such as in inertially confined fusion (ICF) as target material, in production of low loss plastic optical fibers, and in study of the compatibility of different polymers. For the necessary of ICF, the d-PE was synthesized by the anionic polymerization and palladium-catalyzed hydrogenation. Furthermore, by the method of FTIR, ¹H NMR and GPC, the deuterated ratio and structure of d-PE have been characterized. The results show that the d-PE has the high deuterated ratio and molecular weight, narrow molecular-weight distribution, the polymer material fits the basic necessary of ICF.

Key words: deuterated polyethylene; deuterated ratio; palladium-catalyzed hydrogenation

收稿日期:2008-10-08;修订日期:2009-05-20

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(9140C680601060C680x)

作者简介:贾献彬(1976—),男,河南内乡人,硕士,从事功能高分子材料的制备与性能研究

* 通讯联系人:杜 凯,男,副研究员,E-mail: icf802@163.com

氘代聚合物是分子链中的氢原子被其同位素氘取代的一类特殊功能聚合物材料。物理、化学性质与其氢代聚合物材料相似,性质更稳定。氘代聚合物材料可应用于许多领域,特别是在激光惯性约束聚变(ICF)靶材料研究中,有更广泛的应用^[1-2]。

ICF 是当前可控热核聚变研究领域中最活跃和最有应用前景的方向之一。ICF 制靶技术的关键是制备高压缩、高能量增益的高品质微靶^[3],因此,ICF 靶用特种材料及其微靶的开发与应用研究,是 ICF 研究的重要内容之一。国外早在 20 世纪 80 年代即开始进行 ICF 靶用氘代聚合物的合成与性能研究^[4-5]。为满足我国 ICF 对氘代聚合物的需求,20 世纪 90 年代张林等^[6-8]在国内率先开展了全氘代聚苯乙烯(PSD₈)的合成与性能研究,在国内首次成功地合成出了氘代苯乙烯(STD₈)。但是,由于氘代聚苯乙烯材料的抗冲击强度、机械强度和耐热性较低,使其应用受到很大限制,而且由于采用非氘代交联剂,导致最终泡沫氘代率不能很好的满足 ICF 实验需要。2004 年他们又制备了氘代对二乙烯基苯,提高了聚合物的氘代率。但是该聚合物中 D/C 比为 1,氘含量比较低^[9]。

氘代聚乙烯以其独特的同位素效应、出色的稳定性、非常高的氘代率、且不具有放射性等优点,可广泛应用于激光惯性约束聚变(ICF)靶材料、低损耗塑料光纤和聚合物相容性研究等领域^[10]。但由于生产成本昂贵,国内外关于该材料的研究很少,关于该材料的公开报道更少。

本工作拟以六氯丁二烯和重水为原料,采用阴离子聚合方法,合成氘代聚丁二烯;再通过加成反应合成氘代聚乙烯,以满足 ICF 实验需要。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器和试剂

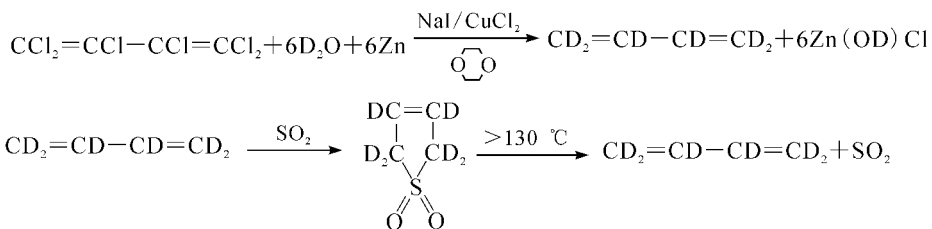
Infinity-plus 400M 核磁共振仪,美国 Varian 公司;Alliance GPCV2000 高温凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司;GPC 色谱柱,英国 Polymer Laboratories 公司;Nicolet 6700 型红外光谱仪,美国沃特斯公司,光谱范围为 7 800~350 cm⁻¹。

六氯丁二烯,江苏安邦电化有限公司,化学纯;锌粉,阿法埃莎(天津)化学有限公司,纯度 97.5%;重水,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,纯度 99.9%;氯化铜,天津市科密欧化学试剂开发中心,分析纯;碘化钠,天津市光复精细化工研究所,分析纯;二氧六环,国药集团上海化学试剂公司,分析纯;二氧化硫,绵阳市昌俊气体有限公司,纯度 99.9%;丁基锂(*n*-BuLi),自制,通过双滴定法测定其浓度;CaH₂,天津市化学试剂研究所,分析纯;氩气(Ar),绵阳市昌俊气体有限公司,纯度 99.999%;氘气(D₂),北京绿菱气体科技有限公司,纯度 99.999%,丰度 99.9%;钯硫酸钡(Pd/BaSO₄),西安凯立化工有限公司,Pd 含量 5%。

1.2 实验步骤

1) 氘代丁二烯单体的合成

合成路线如下:

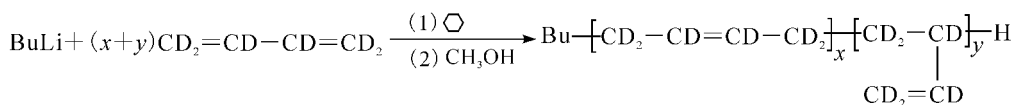


先向三颈瓶中通入 N₂,再加入 100 mL 二氧六环、60 g 锌粉、100 mL 重水和催化剂 0.5 g 碘化钠、3.0 g 氯化铜。缓慢搅拌,然后向体系中滴加 32.5 g 六氯丁二烯,边滴加边将生成的气体收集,收集瓶置于-80 °C 的低温浴中,滴加完毕后在 N₂ 气氛下继续回流 1 h。然后将气体产物(氘

代丁二烯)转入耐压容器中储存。

向耐压反应器中加入少量阻聚剂,用液氮冷却后将氘代丁二烯粗产物和过量的二氧化硫转移至反应器里。在 100 °C 下反应 18 h,打开反应器,放出残留气体,再加入甲醇,加热溶解生成的砜固体,过滤提纯,冷却得到结晶的砜。

向圆底烧瓶内加入砷晶体,搅拌升温至 130 ℃,使砷晶体分解,用 20% 左右 KOH 水溶液吸收分解出来的 SO₂,用耐压容器收集氘代丁二烯并储存。



氘代丁二烯单体的聚合在耐压反应釜中进行,以环己烷为溶剂,正丁基锂引发聚合。由于氘代丁二烯的沸点是 -4.6 ℃,环己烷的凝固点是 8.4 ℃,因此采用在低温(-10 ℃)下转入氘代丁二烯单体,注入引发剂,快速升温至环己烷融化,然后快速搅拌,尽量缩短时间以保证最快的除去体系的杂质,使链引发和链增长同时进行,保证聚合物有窄的分子量分布。

(2) 氘代聚丁二烯的分子量设计

根据公式 $V \cdot c = 1\,000 m/M_n$ 对氘代聚丁二烯的分子量进行了设计。其中 m 为氘代丁二烯单体的质量, g; c 为正丁基锂的浓度, mol/L; V 为正丁基锂的体积, mL; M_n 为设计的氘代聚丁二烯的相对分子质量。

(3) 氘代丁二烯单体的聚合

本实验在高压反应釜中进行,先对釜内抽真空,再通入高纯氘气,重复进行 3 次。在氘气保护下,压入纯化好的环己烷。通过外循环将体系冷却至 -10 ℃,然后压入低温冷却成液体的氘代丁二烯。注入正丁基锂溶液,并用少量环己烷冲洗,加热至常温,快速搅拌,升温至 50 ℃,持续反应 5 h 后,再注入 20 mL 脱气甲醇,迅速终止反应。聚合物用过量的乙醇沉淀、抽滤、洗涤、干燥后即得到白色的氘代聚丁二烯。

3) 氘代聚乙烯的合成

此反应在高压反应釜中进行。先配制 6.0 g/L 的氘代聚丁二烯/环己烷溶液 300 mL,待溶解充分后,在 N₂ 保护下,加入 7.63 g Pd/BaSO₄,再搅拌 30 min,将溶液转移到高压反应釜中。对反应釜抽真空,再通入高纯氘气,重复进行 3 次。然后通入氘气,根据 $pV = nRT$ 计算常温下气体的压强。开启加热开关,等达到预定温度后,调节气体压强,在 6.08 MPa, 70 ℃ 条件下反应 80 h。反应结束后,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

2) 氘代聚丁二烯的合成

(1) 氘代聚丁二烯的合成路线

合成路线如下:

涤沉淀后在真空干燥箱中常温干燥,即得到白色的氘代聚乙烯样品。

2 结果与讨论

2.1 氘代聚乙烯的红外表征

针对 ICF 靶用材料对产物的要求、氘代产物的结构及产物的饱和度,采用 Nicolet 6700 型红外光谱仪、硅片镀膜的方法,测试了氘代聚丁二烯及氘代聚乙烯的红外谱图(FTIR),结果示于图 1。由图 1(a)可知,2 193.0 cm⁻¹ 处是 C—D 键的吸收峰,1 085.6 cm⁻¹ 处是乙烯基的特征吸收峰,1 626.78 cm⁻¹ 处是乙烯基团对称的 C=C 伸缩振动吸收峰,红外谱图结果和聚丁二烯的结构相吻合。在图 1(b)中,1 626.78 cm⁻¹ 处的双键特征吸收峰明显不存在,说明氘代聚乙烯加成反应进行彻底,产物的饱和度高。产率达到 75%。

2.2 氘代聚乙烯的固体核磁共振氢谱(¹H NMR)

为进一步确定产物的结构,测试了产物的固体核磁共振氢谱。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,测得高速魔角旋转氢谱(¹H CRAMPS),结果示于图 2。由图 2 可知,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(1.75 × 10⁻⁶)峰面积间的比值,求得该样品的氘代率为 97.5%。

2.3 氘代聚乙烯的 GPC 结果

分子量及分子量分布是 ICF 靶用材料的一个重要指标。应用高温 GPC 对产物的分子量进行了测试,结果示于图 3。由图 3 可以看出,氘代聚乙烯的峰形是一个单峰,峰形对称性较好,测定结果表明聚合物的分子量分布窄。定量分析结果表明,氘代聚乙烯的相对分子质量较高, M_n 为 198 700, M_w 为 282 600;分散度较好,为 1.42。

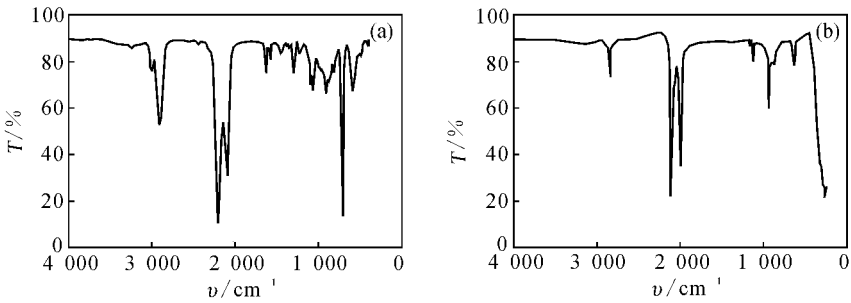


图 1 氘代聚丁二烯(a)和氘代聚乙烯(b)的红外谱图

Fig.1 FTIR spectra of the d-PB(a) and d-PE(b)

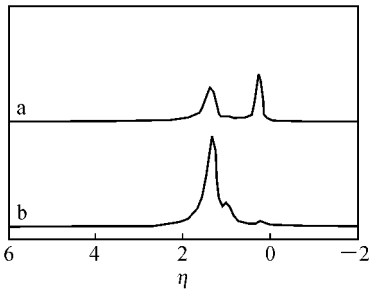


图 2 氘代聚乙烯(a)和聚乙烯(b)的核磁谱图

Fig.2 ^1H NMR of d-PE (a) and PE(b)

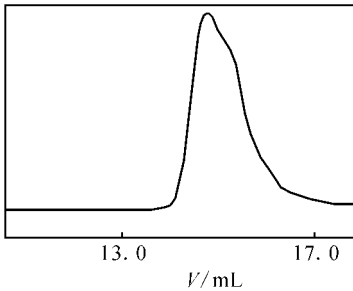


图 3 氘代聚乙烯的高温 GPC 谱图

Fig.3 High temperate GPC of d-PE

3 结 论

本工作采用阴离子聚合方法合成了氘代聚丁二烯;然后通过氘气催化加氘的方法得到目标产物——氘代聚乙烯。通过红外、固体核磁共振以及高温 GPC 等途径对产物的纯度及氘代率进行了表征。结果证明,所制得的氘代聚乙烯具有较好的纯度,产率达到 75%,氘代率超过 90%,满足了 ICF 靶材料的基本要求。

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] Sack R A, Darling D H. Direct Drive Cryogenic ICF Capsules Employing D-T Wetting Foam[J]. Nucl Fusion, 1987, 27(3): 447-452.
- [4] Kubo U, Tsubakihara H. Development of a Coating Technique for Inertial Confinement Fusion Plastic Target[J]. J Vac Sci Technol, 1986, A4 (3): 1 134-1 136.
- [5] Nakai S, Mima K, Kitagawa Y. Status and Plans for GEKK (VIII) and Japanese Laser Fusion Program[J]. Technology, 1992, 21: 1 350.
- [6] 张 林,唐永健,高文德,等.全氘代聚苯乙烯的合成与表征综述[J].材料导报,1997, 11(3): 44-47.
- [7] 张 林,高文德,肖淑兴,等.全氘代聚苯乙烯的合成[J].化学世界,1998, 39(3): 145-147.
- [8] 张 林,钟赤峰,谢如刚.全氘代聚苯乙烯自由基本体聚合反应研究[J].功能高分子学报,1999, (12): 273-275.
- [9] 罗 炫.全氘代二乙烯基苯交联共聚物泡沫的研究——二乙烯基苯的合成[J].中国核科技报告, 2004, (2): 67-76.
- [10] 孙强强,鲁在君,张 林,等.高 1, 4-结构含量的端羟基聚异戊二烯遥爪聚合物的合成[J].化学学报, 2008, 66(1): 117-120.