

CNIC-01791

CAEP-0149

全氙代二乙烯基苯交联共聚物泡沫的研究 ——二乙烯基苯的合成

罗 炫

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳, 621900)

摘 要

为了满足激光惯性约束聚变(ICF)中对全氙代聚合物泡沫的需求,2003年主要利用非氙代化合物对制备全氙代聚合物泡沫所需的全氙代单体——氙代二乙烯基苯的合成路线进行了相应的探索研究。根据制备成本,最终产物产率以及影响最终氙代率等因素,基本确定了合成氙代二乙烯基苯的路线,即:以氙代对二甲苯为原料,通过溴代,水解和魏希梯(Witting)烯化三步反应,进行氙代二乙烯基苯合成。目前非氙代二乙烯基苯已经制备成功,并对一些中间氙代物也进行了相应制备。

关键词: 全氙代交联聚合物 泡沫 二乙烯基苯 魏希梯(Witting)反应

Study on Crosslinked Copolymer Foam of Predeuterated Divinylbenzene

—Synthesis of Divinylbenzene

(*In Chinese*)

LUO Xuan

(Centre of Laser Fusion Research, CAEP, Mianyang, 621900)

ABSTRACT

To satisfy the ICF needs of predeuterated polymer foam, the preparation of predeuterated divinylbenzene, which is the requisite predeuterated monomer of fabricating the predeuterated polymer foam, has been studied in this year. By the preparation cost, the yield of final production, and the deuterated ratio, the synthesis route of deuterated divinylbenzene has been determined, which is composed of bromine replacing, hydrolyzing, and Witting alkene. And now by this route, the divinylbenzene can be synthesized, and some deuterated semifinished products have been fabricated.

Key words: Predeuterated crosslinked copolymer, Foam, Divinylbenzene, Witting reaction

引言

全氘代聚合物泡沫除了具有非氘代聚合物泡沫的所有特性外,还具有独特的同位素效应,以及非常高的氘代率,在激光惯性约束聚变(ICF)实验中还具有非氘代聚合物泡沫材料无法比拟的很多优点。例如:全氘代聚合物泡沫在单位靶内具有较高的氘/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氘的浸润性及分布的均匀性,减小瑞利-泰勒界面不稳定性;此外还可以加强中子和分光镜测量,用以研究和诊断内爆物理实验等等。

目前全氘代聚合物泡沫的制备多采用高内相乳液法(HIPE)。在该种制备方法中,交联剂是影响最终泡沫氘代率和结构的主要因素,而氘代化合物的制备目前多采用H₂气体曝射法(Wilzbach)标记方法,高温稀酸法和化学合成法等,其中前两者由于实验条件比较苛刻,适用于较大型生产,而化学法适用于实验室少量制备。本文根据实际需要利用化学法对交联剂氘代二乙烯基苯的合成路线及相关实验条件进行了探索性研究,在通过对制备成本,最终产物产率以及最终产物氘代率相比较的基础上,提出了制备氘代二乙烯基苯的三步合成路线,即:以氘代对二甲苯为原料,通过溴代,水解和魏希梯(Witting)烯化三步。通过该方法目前已经成功合成出非氘代二乙烯基苯,对于前两步中的氘代中间产物也已经得到合成。

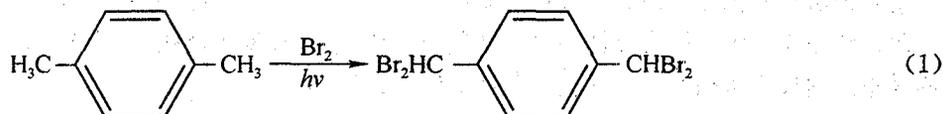
1 非氘代二乙烯基苯的合成实验

1.1 实验试剂及相关仪器

分析纯对二甲苯、三氯甲烷、四氯化碳、乙醇,从成都化学试剂厂购得,直接应用于实验;溴,从成都化学试剂厂购得,除去上层溴水,再用浓硫酸处理三次待用;95%的浓硫酸,由98%的浓硫酸和蒸馏水配制而成;分析纯碘甲烷、三苯基膦,上海化学试剂厂购得,直接应用于实验;正丁基锂溶液(2.5 mol/L),美国Aldrich购得,直接用于实验。

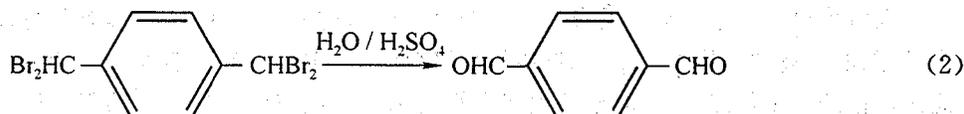
WRS-1B型数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司);NICOLET200SXV型傅立叶变换红外光谱仪,溴化钾(KBr)压片法;1 000 W紫外灯(豚州电器有限公司);Bruker 300核磁共振仪(德国)。

1.2 $\omega, \omega, \omega', \omega'$ -四溴二甲基苯的合成



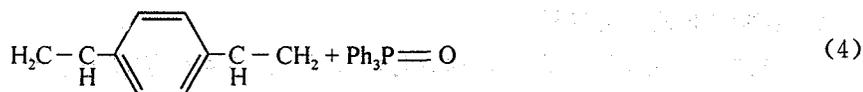
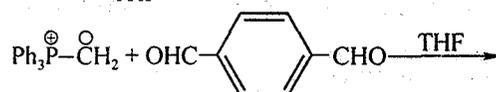
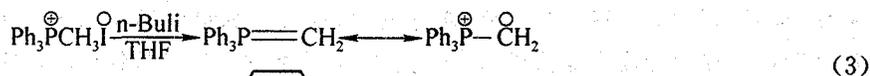
1 000 ml 三口烧瓶,配有回流冷凝器,恒压滴液漏斗和尾气回收装置,加入 500 ml 四氯化碳,11.6 g 对二甲苯,加热至回流,在 1 000 W 紫外灯照射下逐滴加入 67.2 g 溴,反应时间在 4~6 h 内完成。从反应液中蒸出大约 450 ml 四氯化碳,残余反应液转入结晶皿冷却,析出对四溴二甲苯的粗品,经过氯仿重结晶,得到灰白色晶体对四溴二甲苯 31.2 g,熔点:170~171 °C,产率 74%。

1.3 对苯二甲醛的合成



在 250 ml 三口烧瓶中加入 4.28 g 研细的对四溴二甲苯和 20 ml 90% 的浓 H_2SO_4 溶液,三口中一个接真空泵,一个接空气导入管,这样做是为了赶走反应生成的溴化氢(HBr)气体,以利于反应。为了防止 HBr 气体在反应过程中形成液泛,在反应开始阶段应该缓慢加热,直到 100 $^\circ\text{C}$,恒温 4 h,溶液呈灰色,待反应液冷却后,倒入约 50 g 碎冰中,等冰融化后滤出浅黄色固体对苯二甲醛的粗品,粗品经过乙醇重结晶和活性炭脱色后,得到纯品对苯二甲醛 1.04 g,熔点 89~90 $^\circ\text{C}$,产率 74%。

1.4 对二乙烯基苯的合成



在经过严格除水、除氧的 250 ml 三口烧瓶中加入 20.2 g 三苯基磷碘甲烷,100 ml 四氢呋喃,完全溶解后,滴入 22 ml 正丁基锂溶液(2.5 mol/L),1 h 后溶液呈深红色,加入 10 g 对苯二甲醛,反应 48 h,通过柱色谱分离得样品 2 ml,产率 80%。

1.5 所合成化合物结构测定及氘代物氘代率测定

化合物结构确定主要使用熔点仪测定熔点范围,通过核磁共振($^1\text{H-NMR}$)确定化合物中氢的位移,进一步确定氢的位置和比例,使用红外光谱(FT-IR)确定化合物中特定结构,使用质谱法分析化合物的分子量及可能存在的基团。氘代率的测定采用比较法得到,即:在等量氘代和非氘代同类化合物中加入等量内标物,然后分别作核磁共振,通过比较化合物在两者中氢的吸收面积而得到氘代化合物中氢的含量。

2 结果及讨论

2.1 $\omega, \omega', \omega', \omega'$ -四溴二甲苯的结构确定

图 1 为四溴对二甲苯的红外谱图,图中 3 009.11 处为苯环上 C-H 的伸展振动,1 417 和 1 505 处为苯环骨架特征振动吸收,781,655 和 635 处为溴的特征吸收,1 914 和 1 674 为倍频区。图 2 为其核磁共振谱图,6.6 处为亚甲基的氢位移,7.6 处为苯环上氢的化学位移,两者比例为 2:1,符合产物中氢的比例,由图 1 和图 2 基本可以确定产物为所需产物,溴为四取代。

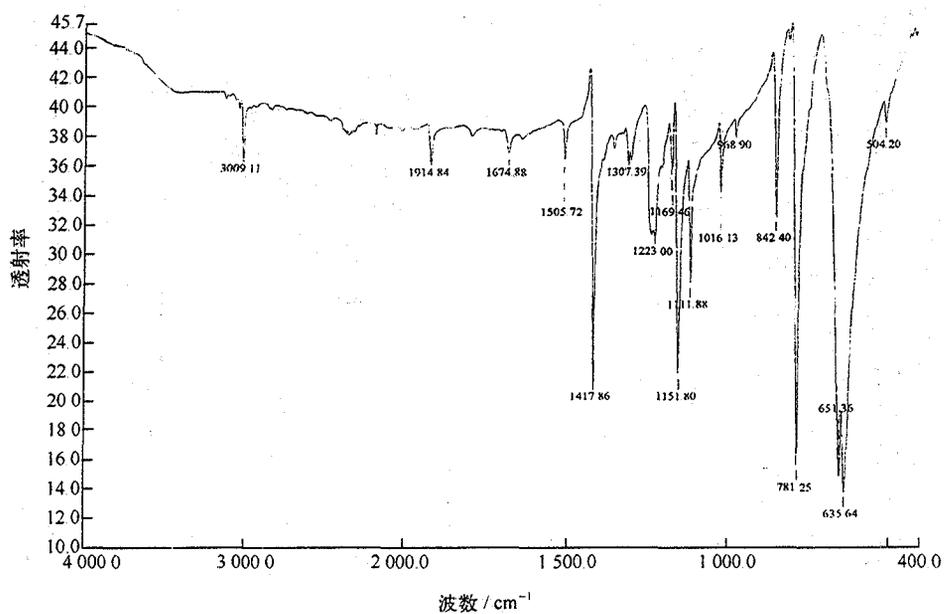


图 1 四溴对二甲基苯的红外光谱图

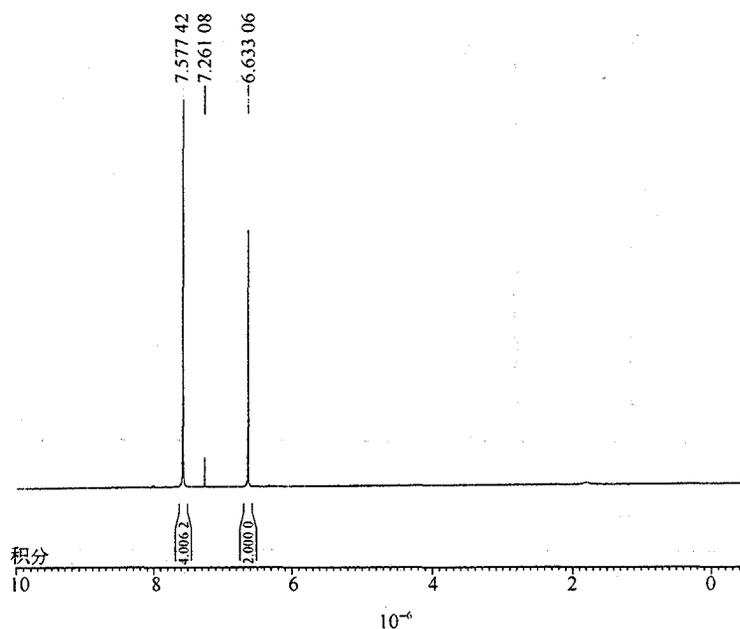


图 2 四溴对二甲基苯的核磁共振谱图

2.2 对苯二甲醛的结构确定

图 3 为对苯二甲醛的红外谱图,图中 3 364 处的弱吸收为苯环上氢的吸收,2 866,2 806 和 2 757 为醛基中 C-H 的伸缩振动和 C-H 的弯曲振动倍频的费米共振频率,1 693 为醛的强吸收。图 4 为其核磁共振谱图,8.1 处为苯环氢的位移,10.1 处为醛基上氢的位移,两者

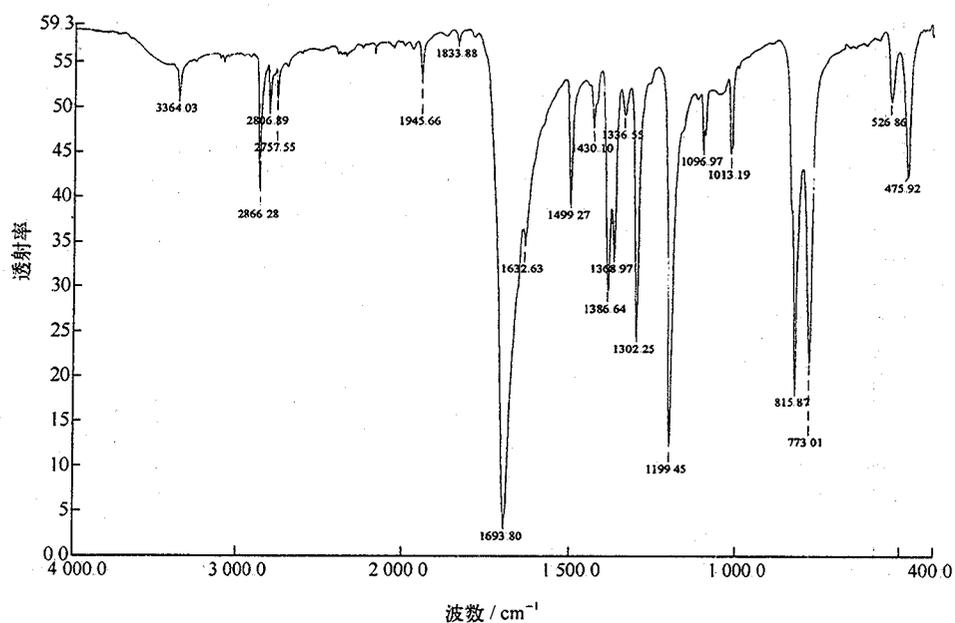


图3 对苯二甲醛的红外光谱图

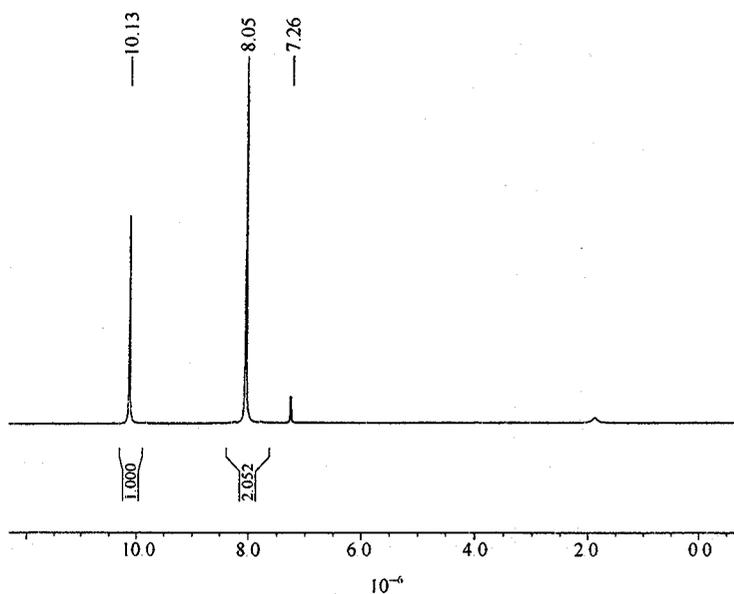


图4 对苯二甲醛的核磁共振谱图

吸收比例为 2 : 1, 符合产物中氢的比例, 因此由两图基本可以确定产物为所需产物。

2.3 二乙烯基苯的结构确定

图5 为对二乙烯基苯的红外光谱图, 图中 3 085, 3 006, 958 和 2 925 为乙烯基上氢的吸收, 1 628 处为烯键的特征吸收, 988, 906 和 845 为烯烃上氢的面外弯曲振动的特征吸收。

图 6 为其核磁共振谱图,图中 7.3 为苯环上氢的位移,6.7 处为亚甲基的化学位移,5.1 和 5.6 分别为乙烯基端基氢的位移,由于两个氢和苯环处于不同的位置,因此化学位移也不一样,其强度比例为 2:1:2,符合二乙烯基苯中氢的比例,结合两图基本可以确定产物为所需产物。

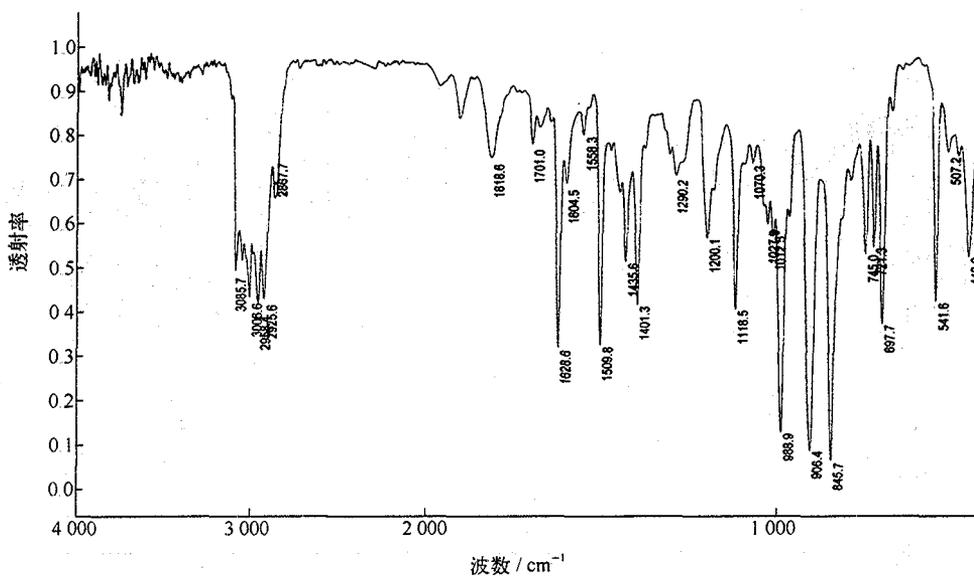


图 5 对二乙烯基苯的红外光谱图

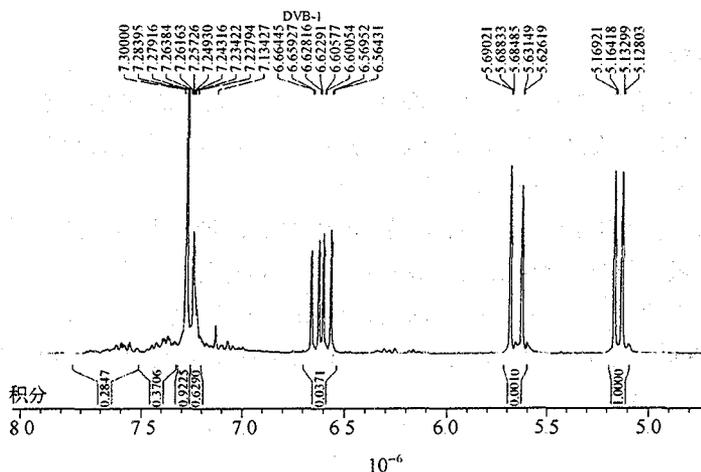


图 6 对二乙烯基苯的核磁共振谱图

2.4 氘代中间产物的结构确定

利用前述合成方法目前合成了氘代 $\omega, \omega', \omega', \omega'$ -四溴二甲基苯和氘代对苯二甲醛,实验结果数据如下:

图 7 为氘代对四溴二甲苯的红外光谱图,由分子之间的振动公式可知,原子质量越小,

其振动频率越高,红外吸收谱出现在高波数区,氘的原子量是氢的一倍,因此 C-D 键的红外吸收谱的波数应该比 C-H 键的低(一般为 C-H 键的 1/1.414 倍),如图 7 所示。图 8 为氘代对苯二甲醛的红外光谱图,其羰基峰非常明显。通过比较图 1 和图 3,发现两者之间光谱图相似,只是 C-D 键的红外吸收出现在相对低的波数区。由图 9 和图 10 的质谱图可以确定两者分子量分别为 426 和 140,和两者理论分子量符合。

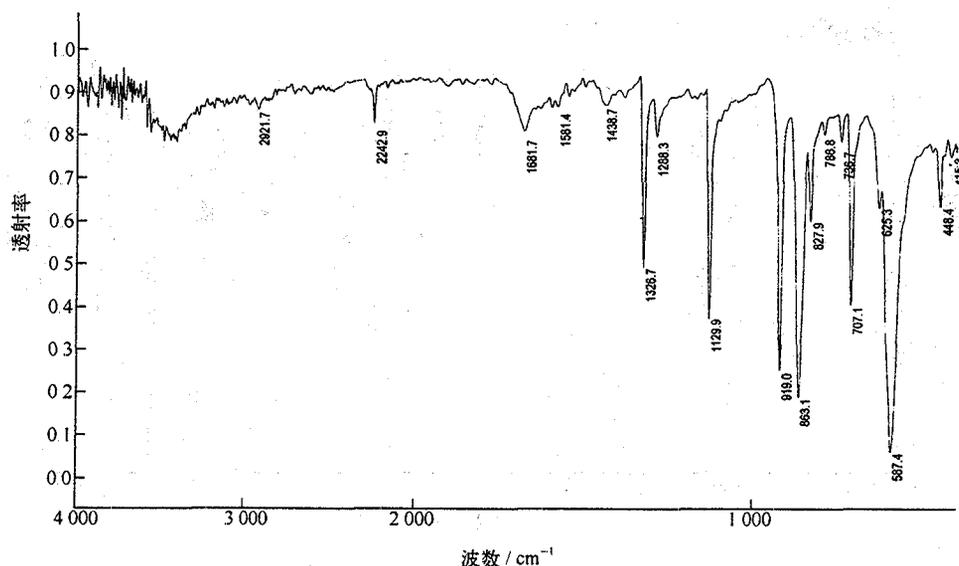


图 7 氘代 $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -四溴二甲基苯红外光谱图

2.5 氘代率的测定

有机物氘代率的表征方法主要有质谱法,光谱法,氢核磁共振波谱法和氘核磁共振波谱法等。其中¹H-NMR 波谱法中又可分标准曲线法和内标法等,后者具有误差小、操作简单等优点,固本文采用该方法进行氘代率的表征。

以二氯乙烷为内标物,溶剂为氘代氯仿,分别做氘代产物和非氘代产物的¹H-NMR 谱图,通过比较峰面积,而得到所合成氘代物的氘代率,其计算公式如下:

$$\text{Atom\%D} = (\text{非氘代化合物氢峰面积} - \text{氘代化合物中氢峰面积}) / (\text{非氘代化合物氢峰面积})$$

通过上式计算可得到:氘代 $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -四溴二甲基苯的氘代率为:99.6%;氘代对苯二甲醛的氘代率为:99.22%。

3 结 论

以对二甲苯为原料,通过溴代,浓硫酸水解和 Witting 烯化三步反应,合成出了所需交联剂二乙烯基苯,最终产率可以达到 50%。产物经过红外谱图和¹H-NMR 谱图等分析,产物结构得到确定。同时利用氘代对二甲苯为原料制备出最终产物氘代率为 99.22%的中间产物——氘代对苯二甲醛,为下步氘代二乙烯基苯的合成打下基础。

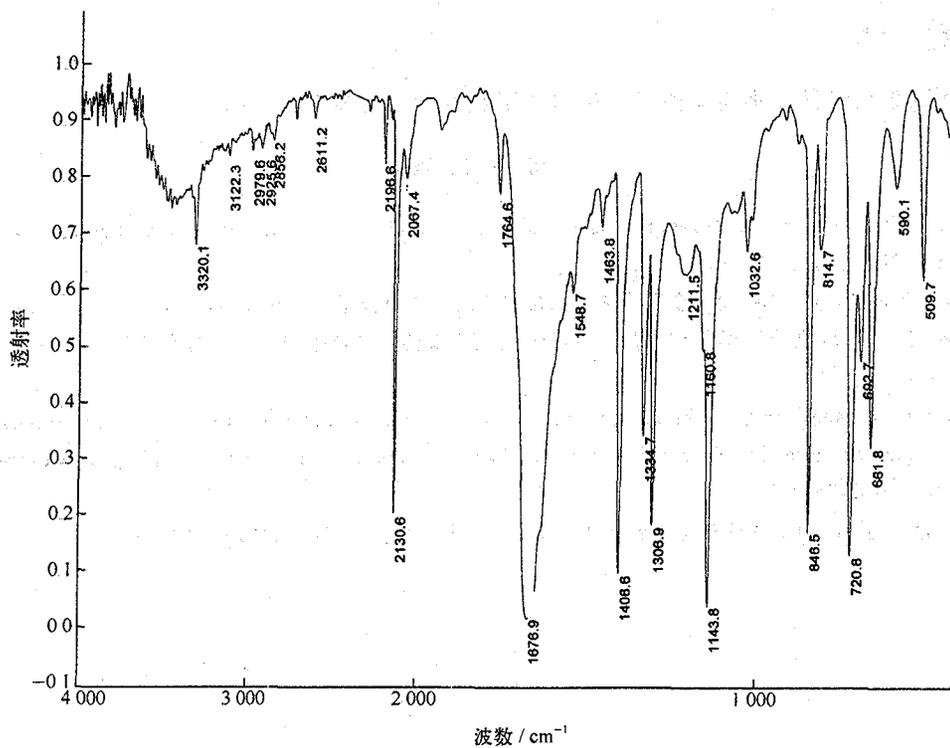


图 8 氯代对苯二甲醛红外光谱图

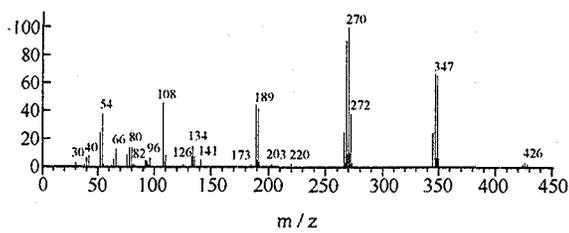


图 9 氯代 $\omega, \omega', \omega'', \omega'''$ -四溴二甲苯质谱图

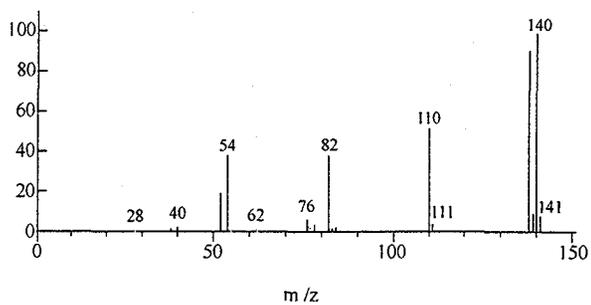


图 10 氯代对苯二甲醛质谱图

致 谢

感谢靶材料研究小组全体成员对本项研究的大力支持!

参 考 文 献

- 1 Richard W Lee, Richard Petrasso, Roger, Falcore W, et al. Science on High-Energy Laser From Today to the NIF, UCRL-ID-119170, 1995
- 2 张林, 唐永健, 高文德, 等. 全氘代聚苯乙烯的合成与表征技术. 材料导报, 1997, 3(11): 44~47
- 3 张林, 李达言, 杜凯, 等. 惯性约束靶材中间体氘代乙醛的合成与表征. 原子能科学技术, 1999, 33(4): 297~300
- 4 Zhang Lin, Tang Yongjian, Zhong Chifeng, et al. Preparation and characterization of deuterated polymer foams for thermal nuclear fusion targets. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2002, 480: 242~245
- 5 吴玉蓉. 用¹H NMR 法测定氘代溴苯的含量. 四川大学学报, 1997, 6(31): 870~871