

Microsynthèse du parapolyphényle tritié à très haute activité spécifique

J. M. PÉTERS * et M. GUILLAUME

Université de Liège, Laboratoire d'Application des Radioéléments.
9, Place du XX Août.

Reçu le 30 octobre 1968.

SUMMARY

Because of the high thermic and molecular stability allied with a high hydrogen content, the parapolyphenyl (C_6H_4)_n was designed to be tritiated at a very high specific activity and used as target for the production of 14 MeV neutrons in accelerator.

This paper presents the microsynthesis of tritiated polyphényl. Two syntheses have been undertaken, the specific activity of which are respectively 17 C/mM and 31 C/mM.

The isotopic yields and autoradiolysis of these polymers have been tested.

RÉSUMÉ

Le parapolyphényle (C_6H_4)_n présente une grande stabilité thermique et moléculaire (anneau benzénique) alliée à une haute teneur en hydrogène. Ces caractéristiques nous autorisent à tenter la tritiation de ce polymère à très haute activité spécifique. Ainsi tritié, ce dernier est susceptible d'être utilisé comme cible pour la production de neutrons de 14 MeV dans les petits accélérateurs. L'étude de la microsynthèse du polyphényle tritié fait l'objet de ce travail.

Deux microsynthèses ont été effectuées conduisant à des activités spécifiques de 17 C/mM et 31 C/mM. Les rendements isotopiques de synthèse et l'autoradiolyse de ces polymères tritiés ont été évalués.

* Chercheur de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

INTRODUCTION

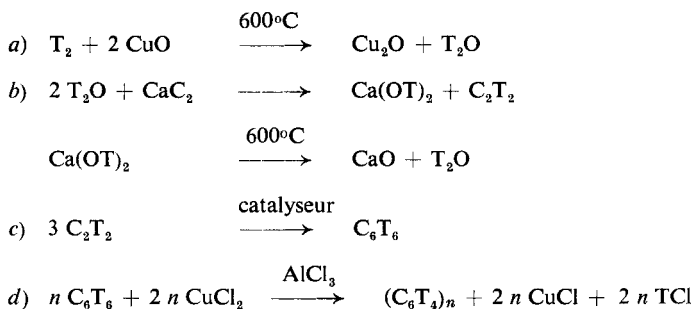
La haute stabilité thermique du parapolyphényle (C_6H_4)_n associée à une teneur élevée en hydrogène ⁽¹⁾ désignait cette molécule comme support possible du tritium pour son utilisation en tant que cible productrice de neutrons de 14 MeV.

La synthèse du parapolyphényle à partir de tritium gazeux a été réalisée dans des conditions dont l'étude fait l'objet de ce travail.

L'activité spécifique incorporée a atteint 31 C/mM.

Rappelons que ce polymère se présente, à l'état hydrogéné, sous forme d'une poudre brune, insoluble dans tous les solvants usuels, de poids moléculaire supérieur à 5 000 et stable jusqu'à 500 °C. Sa teneur moyenne en hydrogène, compte tenu d'une faible chloruration, est de 3,4 méq/mM.

Les étapes de la synthèse répondent aux réactions suivantes :



Afin de mettre en œuvre des quantités minimales de tritium, il a été nécessaire, d'une part, de synthétiser des microquantités de polymère et, d'autre part, de rechercher, pour chaque étape, les conditions d'un rendement chimique et isotopique maximum. Les essais faits sur composé hydrogéné ou deutéré ont été décrits dans diverses publications antérieures ^(2, 3, 4).

Un important facteur d'échange isotopique a ainsi été mis en évidence au niveau de la polymérisation du benzène ⁽⁵⁾. Son étude a conduit à la mise au point d'un appareillage permettant d'éviter au mieux cet inconvénient et transposable à la microsynthèse du composé tritié.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a) *Mode opératoire.*

La rampe de la figure 1 peut produire des quantités de benzène tritié d'environ 100 λ. Le tritium, introduit dans le volume A, se retrouve après réactions dans le benzène tritié récupéré dans un des « breakseals » de la partie H. Le détail de cette synthèse a été donné par ailleurs ⁽³⁾.

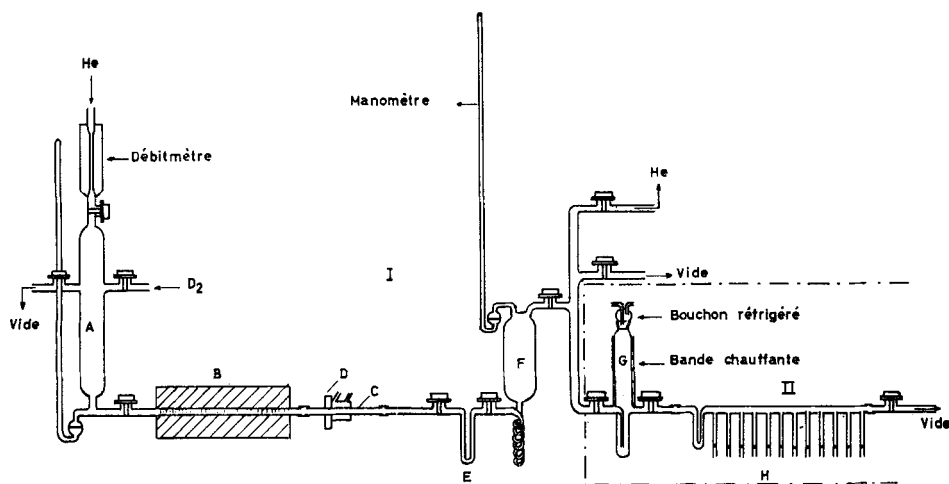


FIG. 1. — Rampe de Synthèse du Benzène

- A. Volume étalonné contenant une quantité déterminée de H^* ($\approx 100 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$).
- B. Tube en quartz rempli de CuO sur une longueur de 28 cm — chauffé par un four tubulaire à la température de $700 \text{ }^\circ\text{C}$.
- C. Tube en quartz de diamètre 5 mm contenant du carbure de calcium de haute pureté sur une longueur de 10 cm.
- D. Petit four mobile susceptible de chauffer à très haute température ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) une faible zone de carbure de calcium. Il est immédiatement suivi d'un réfrigérant épousant le tube de quartz. Le four et le réfrigérant sont solidaires.
- E. Piège pour retenir les impuretés condensables en dessous de la température de fusion de l'acétylène.
- F. Volume étalonné muni d'un piège serpentin pour retenir l'acétylène et en permettre la mesure après détente.
- G. Volume contenant le catalyseur de formation du benzène. Sa partie inférieure constitue un piège de transfert pour l'acétylène. Sa partie supérieure est tapissée d'une résistance ruban entourant la région du catalyseur.
- H. Rampe de récupération du benzène munie d'une douzaine de « breakseals » de stockage.
- N. B. Le tube C de CaC_2 et la rampe H sont fixés au moyen de tubes plastiques thermo-rétractables.

Les robinets sont des « greasless stopcock Springham » en viton A de passage 4 mm.

La rampe, entièrement montée dans une hotte à puissante aspiration, répond aux exigences de sécurité.

Le « breakseal » contenant le benzène tritié est adapté sur le volume de réaction (fig. 2) constitué par une ampoule en pyrex à fond plat munie d'une couronne circulaire interne prévue pour le lavage du polymère. Le mode opératoire de la polymérisation du benzène comprend les étapes suivantes :

- étuver préalablement le volume de réaction, à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, sous vide;
- refroidir le fond plat du volume à la température de l'azote liquide;

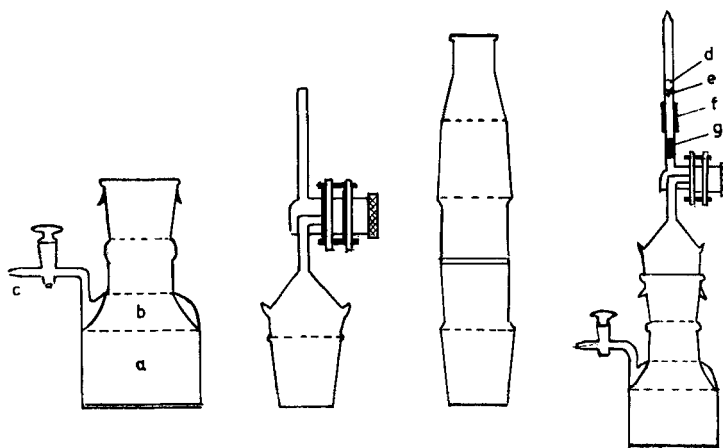


FIG. 2. — Appareil de Synthèse du Polyphényle

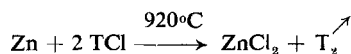
- | | |
|--|---|
| <i>a.</i> Enceinte de réaction. | <i>d.</i> Benzène tritié. |
| <i>b.</i> Couronne d'arrosage | <i>e.</i> « Breakseal ». |
| <i>c.</i> Prise de vide pour l'étuvage.
Arrivée des produits de lavage. | <i>f.</i> Tube plastique thermorétractable. |
| | <i>g.</i> Masse en fer. |

- briser le breakseal : le benzène se condense ainsi sur le fond de l'ampoule;
- introduire le mélange catalytique finement broyé, dont le CuCl_2 a été desséché à 300°C , et le répandre en une couche uniforme sur le benzène;
- pomper à nouveau sur le volume de réaction qui sera porté ensuite à une température homogène de 80°C .

L'ensemble de ces opérations s'effectue dans une boîte à gants étanche et rigoureusement desséchée en permanence par circulation forcée du gaz de remplissage (argon) sur des colonnes de perchlorate de magnésium (fig. 3). Ces conditions de travail sont obligatoires si l'on veut éviter les réactions d'échange isotopique à partir de l'eau atmosphérique ainsi que de l'eau d'adsorption des parois ou d'hydratation des catalyseur et oxydant. En outre, il s'est avéré indispensable de sublimer le chlorure d'aluminium à l'intérieur de la boîte à gants avant chaque synthèse.

b) Récupération du tritium.

La quatrième étape de la synthèse indique qu'un tiers du tritium introduit se trouve, en fin de réaction, sous forme de TCl . Il sera récupéré selon la réaction suivante, préconisée par Besson ⁽⁶⁾ :



Cette réaction est complète à une température supérieure à la température de fusion du ZnCl_2 .

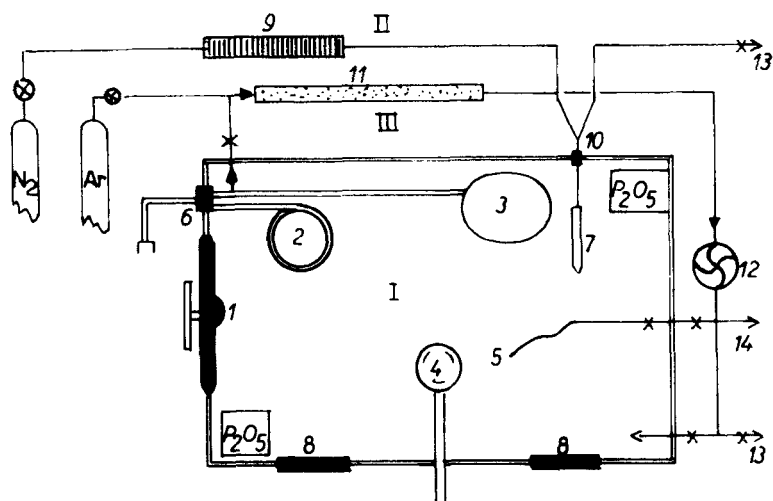


FIG. 3. — Enceinte hermétique pour la Synthèse du Polyphényle en atmosphère sèche

I. Enceinte hermétique :

- 1) Porte.
- 2) Etuvage divers.
- 3) Etuve de réaction à 80 °C.
- 4) Piège à air liquide en laiton.
- 5) Prise de vide.
- 6) Alimentation électrique — passage hermétique.
- 7) Tube récepteur de AlCl_3 sublimé.
- 8) Fixation des gants.

II. Rampe à sublimation de AlCl_3 :

- 9) Four de sublimation de AlCl_3 .
- 10) Passage hermétique du tube de sublimation.

III. Circulation pulsée du gaz de l'enceinte sur desséchant :

- 11) Tube de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
- 12) Pompe à gaz aspirante — refoulante.
- 13) Sortie des gaz vers une gaine ventilée.
- 14) Vers le dispositif de pompage.

La rampe de récupération est décrite à la figure 4. Le volume de réaction s'adapte à cette rampe. Le TCl est piégé dans le serpentin et détendu dans l'enceinte comprise entre les deux robinets tandis que l'ampoule contenant le zinc est portée à la température de 920 °C.

Le contrôle de la réaction s'opère par mesure manométrique. La récupération est complète quand la pression a diminué de moitié. Le tritium libéré est absorbé par uranium pyrophorique.

c) *Lavage du polyphényle.*

L'excès de catalyseur et oxydant est dissous dans une solution froide de HCl. L'ampoule est ensuite équipée d'un filtre en verre fritté (fig. 2) et renversée sur erlenmeyer à vide.

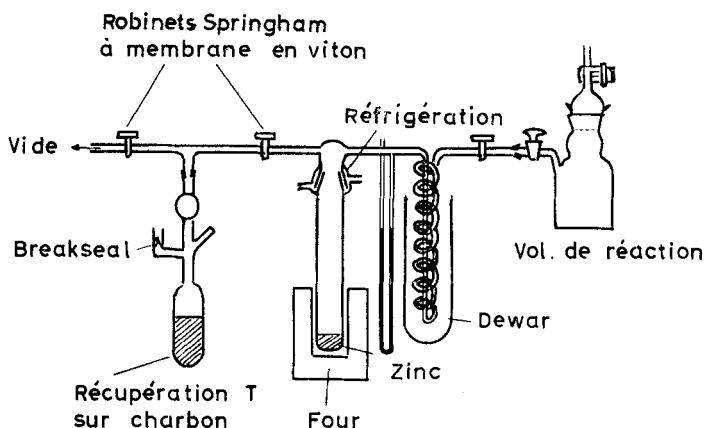


FIG. 4. — Rampe de Récupération du Tritium.

Le lavage s'effectue au moyen d'une solution chaude de HCl qui détruit les complexes chlorés, puis par de l'eau bouillante. Ces solutions aspergent par les petits trous de la couronne, les parois de l'ampoule et entraînent le polyphényle sur le filtre.

Le polymère est enfin séché dans une étuve vers 120 °C. Lors de cette opération, les échanges isotopiques sont négligeables.

d) Résumé des conditions optimales de synthèse à partir du benzène.

quantité de benzène	0,1 ml
rapport molaire $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$	1
quantité de catalyseur	5,5 g
temps de réaction	30 minutes
volume de réaction	200 cc à fond plat

RÉSULTATS

Deux préparations à haute activité spécifique ont été réalisées à partir de tritium gazeux.

a) Activités spécifiques obtenues.

La première de ces préparations a mis en œuvre 60,6 C de tritium dont la richesse isotopique est supérieure à 98,5 % et a fourni un polyphényle tritié à raison de 0,18 C/mg.* Cette activité spécifique correspond à la présence d'un atome de tritium pour 2 anneaux benzéniques. La deuxième synthèse a

* La mesure de l'activité spécifique a été faite par scintillation liquide après combustion du polyphényle dans un four à CuO sous courant d'oxygène et condensation quantitative de l'eau (HTO) formée.

mis en œuvre 104,8 C de tritium. L'activité spécifique du polyphényle tritié ainsi obtenue atteint 0,32 C/mg. Elle correspond à la présence de 6 atomes de tritium pour 7 anneaux benzéniques.

Dans le tableau suivant, on a calculé à partir des activités des mélanges H_2-T_2 de départ, les activités spécifiques qu'auraient dû présenter en cours de synthèse les composés intermédiaires ($H_2O-C_2H_2-C_6H_6$) et $(C_6H_4)_n$ compte tenu des rendements isotopiques évalués dans les synthèses de polyphényle deutéré, repris ci-après. Il est intéressant de comparer à ces activités la limite maximum que l'on pourrait théoriquement atteindre pour chacune d'elles.

	$(C_6H_4^*)_n$ activité spécifique obtenue	$(C_6H_4^*)_n^a$	$C_6H_6^{*b}$	$C_2H_2^{*c}$	H_2^*O
		activité spécifique calculée			
1 ^o synthèse	17 C/mM 0,18 C/mg	20 C/mM 0,21 C/mg	41 C/mM	14 C/mM	14 C/mM
2 ^o synthèse	31 C/mM 0,32 C/mg	36 C/mM 0,37 C/mg	73 C/mM	25 C/mM	25 C/mM
Activité spécifique maximum possible		84 C/mM 0,82 C/mg	168 C/mM	58 C/mM	58 C/mM

^a On a déterminé un rendement isotopique de synthèse du polyphényle à partir de C_6D_6 égal à 87 % et une chloruration d'environ 15 % (5).

^b On a déterminé un rendement isotopique de synthèse du C_6D_6 à partir du C_2D_2 égal à 96 %.

^c On a déterminé un rendement isotopique de synthèse du C_2D_2 à partir de D_2O égal à ~ 100 % (3).

b) Autoradiolyse du polyphényle.

L'autoradiolyse des composés tritiés a été déterminée en mesurant le tritium dégazé au cours du temps par une quantité donnée du polymère. Cette mesure s'effectue dans une cellule d'incox balayée par un courant continu d'argon à débit constant qui traverse une chambre d'ionisation raccordée à un électromètre à lame vibrante.

Le détail du montage expérimental ainsi que l'exploitation des résultats sont explicités par ailleurs ⁽⁷⁾. Nous avons obtenu pour les deux polyphényles tritiés de synthèse les autoradiolyses suivantes.

Polyphényle 1^o synthèse (0,18 C/mg) : 1,6 $\mu C/h.mg$

Polyphényle 2^o synthèse (0,32 C/mg) : 2,5 $\mu C/h.mg$

Il est évident qu'une telle mesure ne concerne que la radiolyse susceptible de conduire à la formation de produits gazeux tritiés. Elle ignore tout autre mécanisme.

CONCLUSIONS.

Il est possible de tritier le parapolyphényle, polymère solide, à des activités spécifiques très élevées. La teneur en tritium incorporée lors des microsynthèses présentées dans ce travail (31 C/mM) ne constitue pas le maximum possible.

Les tests de dégazage caractérisant l'autoradiolyse (2,5 $\mu\text{C}/\text{h.mg}$ pour le polymère tritié à 31 C/mM) indiquent une grande stabilité de la molécule marquée et nous permettent de l'utiliser comme cible pour la production de neutrons de 14 MeV dans les petits accélérateurs.

REMERCIEMENTS.

Nous remercions la Commission de l'Euratom ainsi que l'Institut Inter-universitaire des Sciences Nucléaires dont l'aide matérielle nous a été précieuse pour mener à bien ce travail réalisé dans le cadre du contrat Euratom 050-63-8 RISB.

Nos remerciements s'adressent aussi à M. le Professeur J. Govaerts pour toutes les facilités dont nous avons bénéficié au sein du Laboratoire.

Notre gratitude va à Mlle N. Walch dont la collaboration dévouée nous fut des plus efficace.

BIBLIOGRAPHIE

1. KOVACIC, P. et KIRIAKIS, A. — *J. A. C. S.*, **85** : 454 (1963).
2. PÉTERS, J. M., GUILLAUME, M. et DEL FIORE, G. — *Bull. Soc. Chim. Belges*, **77** : 315-325 (1968).
3. PÉTERS, J. M. — *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, **11-12** : 692-695 (1967).
Labelled Compounds. **4** : 369-373 (1968).
4. PÉTERS, J. M. — *J. Labelled Compounds*, Vol. IV, No 4 : 369-373 (1968).
5. PÉTERS, J. M. et GUILLAUME, M. A. — Contrat Euratom n° 050-63-8 RISB, Rapport EUR 3474.f(1967).
6. BESSON, J. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1175 (1950).
7. GUILLAUME, M. — *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège* (à paraître).