

聚氯乙烯脱氯化氢的红外光谱研究

黄萍 张丽莉 卢嘉春

(西北核技术研究所 西安市 69 信箱 14 分箱 710024)

摘 要 用碱脱去聚卤代烯烃中的卤化氢是制备碳炔较为经济简单的方法。本工作分别以聚氯乙烯、聚偏氯乙烯(共聚体)、聚偏氯乙烯(均聚体)为原料,用氢氧化钾脱氯化氢制备碳炔,并利用红外光谱研究各产物中碳炔结构的变化规律,探讨碳炔制备的影响因素,总结出均聚偏氯乙烯更适合用作制备碳炔的原料。

关键词 碳炔, 红外光谱, 碱法脱氯化氢。

中图分类号: O 657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)06-1191-03

1 前言

碳炔作为碳的一种新型同素异型体,其原子均以 sp 杂化成键,碳炔分子可组成一维长链结构。由于其高度的共轭而具有许多特殊的性能和用途^[1-3],近年还被用作合成导电高储能材料的母体^[4,5]。但是分离出纯的碳炔一直是困扰人们的一个难题。到目前为止还没有一种简单的方法可以制备出纯的碳炔。碳炔的合成方法很多,如石墨转化法、热分解法、炔烃的催化缩聚法和聚卤代乙烯脱氯化氢法。其中具有线型长链的聚卤代乙烯在脱除卤原子或卤化氢后可能保持其固有的线型结构,这是多数碳炔合成者最初的愿望,也是报道最多的一种方法。在碱性介质的作用下,聚偏氯乙烯(PVDC)的分解分为两步:第一步是每一个链段脱除一分子的 HCl;第二步有两种可能性,分别得到 α β 两种结构的碳炔(如图 1a 所示)。聚氯乙烯的脱氯化氢的方式也有两种,可以生成碳碳双键和碳碳叁键(如图 1b 所示)。聚氯乙烯和聚偏氯乙烯是最便宜的工业原料,长链上连着的氯很容易脱去,所以聚氯乙烯和聚偏氯乙烯是制备碳炔的理想材料。本工作利用红外光谱分析技术研究碳炔制备的影响因素。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: Nicolet Magna 750 型傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司),行星式球磨机。

试剂: 聚氯乙烯颗粒和聚偏氯乙烯颗粒均为工业品,氢氧化钾、丙酮、乙醇均为分析纯试剂,实验用水为蒸馏水。

2.2 实验

聚氯乙烯(PVC)、共聚偏氯乙烯(PVDC1)、均聚偏氯乙烯(PVDC2)分别与氢氧化钾在丙酮溶液中混合,用行星球磨机在 200r/min 的条件下进行研磨,研磨时间为 24h,用丙酮和水洗涤得到产

国家自然科学基金资助项目(No. 20474051)

联系人,电话: (029) 84765279; Email: huangpb17@yahoo.com.cn

作者简介: 黄萍(1978—),女,西安市人,本科,助研,主要研究方向: 电池材料。

收稿日期: 2006-07-11; 接受日期: 2006-08-09

物分别记为 1#、2#、3#。在相同条件下 PVDC2 用乙醇作溶剂脱氯化氢制得的产物为 4# 产物。用 KBr 压片法测各个产物的红外光谱。

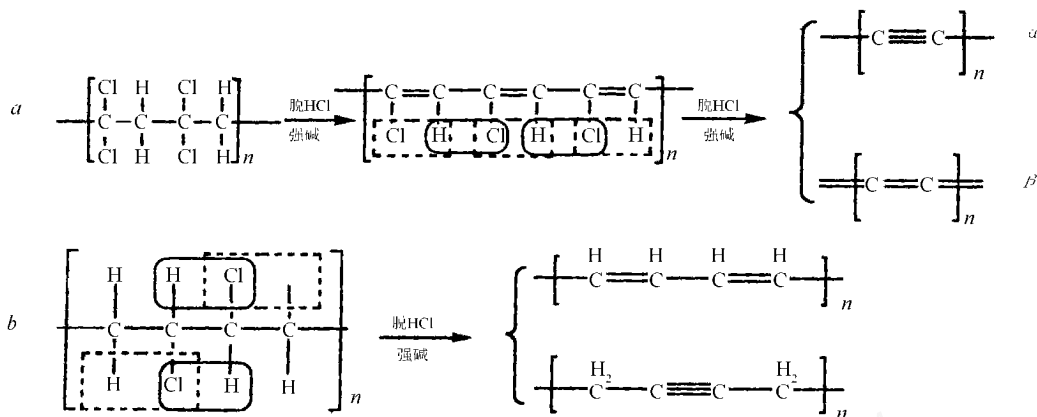


图 1 PVDC 和 PVC 脱 HCl 制备碳炔示意图

a——PVDC 脱氯化氢过程的示意图; b——PVC 脱氯化氢过程的示意图。

3 结果与讨论

聚氯乙烯和聚偏氯乙烯的红外光谱如图 2 所示。PVDC1 和 PVDC2 的红外光谱基本相同, 如它们在 750 、 655 、 599 、 529 、 454cm^{-1} 处都有 C—C 键的特征峰, 在 1070cm^{-1} 和 1043cm^{-1} 处有碳链骨架的特征峰, 及 1403 、 1357cm^{-1} 处的一 CH_2 —基团的特征峰。所不同的是, 为了增加聚合物的稳定性, 在 PVDC1 中引入了另外一些基团, 红外谱图中显示了这些基团的特征峰, 如 1725cm^{-1} 处的羰基特征峰, 及 1201cm^{-1} 处的叔碳的骨架振动峰。PVC 谱图中 C—Cl 的特征峰在 608 、 641 和 694cm^{-1} 处, 碳骨架特征峰在 964 和 1105cm^{-1} 处。

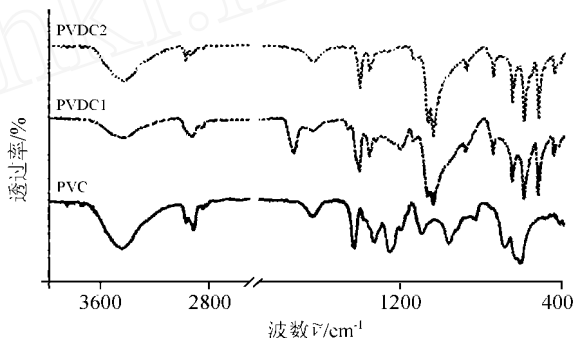


图 2 PVC、PVDC1、PVDC2 的红外谱图

聚氯乙烯用强碱 KOH 脱氯化氢后的产物最初为深红色固体。随着在空气中暴露的时间增加, 产物的颜色逐渐变浅, 由最初的深红色变为浅红色, 最后变成土黄色固体。其红外谱图也跟着发生变化, 如图 3, 图中 1# - a、1# - b、1# - c, 分别是 1# 样品放置 30min、6h、和 3 天后的谱图。由图中可以看出, 聚氯乙烯脱氯化氢的产物刚开始时在 2260cm^{-1} 左右出现了碳碳叁键的特征峰, 这说明聚氯乙烯脱氯化氢能产生少量的叁键, 但是未能形成碳炔。随着产物在空气中放置时间增长, 产物不断发生变化, 在 2260cm^{-1} 左右的碳碳叁键峰逐渐变小, 直至消失, 而在 1610cm^{-1} 左右的峰却逐渐增强。这是由于产物中的叁键非常不稳定, 在空气中很容易被氧化而断裂, 生成羰基。

聚偏氯乙烯用 KOH 脱氯化氢后的产物为棕红色固体。两种聚偏氯乙烯产物的红外谱图为图 4。三种产物在 2160cm^{-1} 左右都有较强的峰, 2# 在 2164cm^{-1} 处, 3# 在 2140cm^{-1} 处, 而 4# 在 2156cm^{-1} 处, 说明两种聚偏氯乙烯脱氯化氢之后都能产生较多量的碳碳叁键, 但叁键链的长度并不相同。三种产物在 600 到 800cm^{-1} 之间都存在峰, 说明氯没有被完全脱去。

2#、3#、4# 产物中都存在碳炔的特征峰, 可以认为这些产物中都含有碳炔片段, 但是碳炔含量的多少并不相同。在同一谱图中, 选择一个或多个与欲分析基团吸收峰相关的吸收峰, 利用峰高或峰面积比值即可确定欲分析基团的相对含量。由聚氯乙烯脱氯化氢制得的碳炔产物分子中的 C—C 键的含量与残留的 C—H 键的含量具有相关性, 所以 C—C 键和 C—H 键峰面积的比值,

可以作为衡量产物中碳炔含量相对大小的依据^[6]。这个比值 2#、3#、4# 分别为 0.33、0.89、1.34。因此, 4# 产物中碳炔含量最大, 2# 较少。PVDC 共聚物中由于添加了稳定剂, 使得分子更稳定, 也就是说脱氯化氢更困难, 所以 2# 产物中碳炔含量最少。4# 样品用的溶剂是乙醇, 比丙酮极性更强, 更容易溶解 KOH, 溶液碱性更强, 更容易使 PVDC 脱氯化氢, 所以 4# 产品比 3# 产物中含碳炔的量更多。

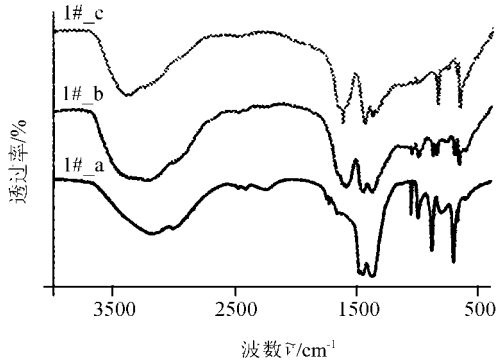


图 3 PVC 脱氯化氢产物随时间变化的红外光谱图

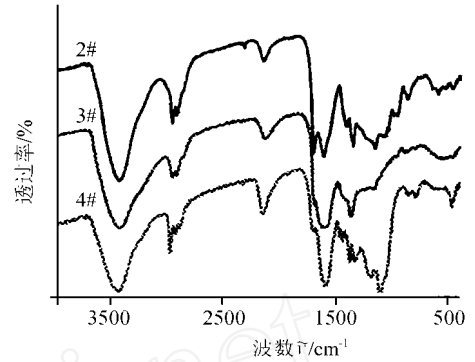


图 4 PVDC 脱氯化氢产物的外光谱图

以上的实验说明, PVC 脱氯化氢之后能产生少量的碳炔, 但是它非常不稳定, 很容易进行分子内重排, 所以用 PVC 制碳炔比较困难。PVDC 则较易脱去氯化氢, 而且产物较为稳定, 所以它是制备碳炔的较理想的原材料。而溶解 KOH 所用的溶剂极性稍强有利于脱氯化氢反应。

4 结论

聚偏氯乙烯比聚氯乙烯更适合作制备碳炔的原料, 而溶剂的极性也影响脱氯化氢反应。

参考文献

- [1] Kavan L, Novak P, Dousek F P. Electrochemistry of Sulphur Adsorbed on Carbon[J]. *Electrochim. Acta*, 1998, **33**: 1605—1612
- [2] Heimann R B, Kleinan J. A Unified Structural Approach to Linear Carbon Polytypes[J]. *Nature*, 1983, **306**: 164—167.
- [3] Kavan L, Dousek F P. Study of Chemical Reaction of Carbon Prepared by Electrochemical Reduction of PTFE Against NH_3NO and S in the Gas Phase[J]. *Carbon*, 1986, **24**: 61—65.
- [4] 杨裕生, 卢嘉春, 曹高萍等. 多硫化碳炔及用它作正极材料的锂电池[P]. 中国发明专利 CN 1387271A. 2002-12-25.
- [5] 王维坤, 曹高萍, 卢嘉春等. 锂电池正极材料多硫化碳炔的电化学性能[A]. 第十一次全国电化学会议论文集(上集)[C]. 南京, 2001. B054.
- [6] 卢嘉春, 陈广宇, 黄萍等. 谱峰相对强度比法在碳炔含量测定中应用[J]. *光谱实验室*, 2004, **21**(4): 635—637.

Study on the Dehydrochlorination of Polyvinyl Halide by IR Spectra

HUANG Ping ZHANG LiLi LU Jia-Chun

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, P. R. China)

Abstract The dehydrochlorination of polyethylene halide is a simple method to synthesize carbyne, especially in alkali solution. In this article, polyvinyl chloride (PVC), and polyvinyl dichloride (PVDC) were dehydrochlorinated by potassium hydroxide in some organic solvents, such as ethanol, and acetone. The products were studied by IR spectra to find out regularity of the structure of carbyne in the products.

Key words Carbyne, IR Spectra, Dehydrochlorination.