碳炔的热稳定性研究①

陈广宇②　卢嘉春　黄萍　马锋
(西北核技术研究所　西安市 69 信箱 14 分箱　710613)

摘　要　碳炔是碳的同素异形体,利用聚偏氯乙烯和乙醇钠的均相脱 HCl 反应制备碳炔,并用原位红外测量装置研究了碳炔的热稳定性。结果表明,碳炔在室温下比较稳定,随温度升高稳定性快速降低,高于 220℃后碳炔结构已基本消失。

关键词　聚偏氯乙烯,碳炔,傅里叶变换红外光谱。
中图分类号: O657.33　　文献标识码: A　　文章编号: 1004-8138(2006)04-0881-03

1　前言

碳炔(Carbyne)是一种超强纤维[1]和常温超导体[2],并有着良好的生物相容性,在医学上具有潜在应用价值[1,3]。碳炔分子中碳原子以 SP 杂化,具有一维线型结构,是碳的同素异形体。碳炔的合成方法主要有6类[3—5]:石墨转化法、炔烃的催化缩聚法、电化学法、热分解法、光化学法和聚卤代乙烯脱卤化氢法。本工作以聚卤代乙烯脱卤化氢法制备碳炔类似物,并用原位红外光谱法研究了碳炔的热稳定性。

2　实验部分

2.1　主要试剂和仪器

聚偏氯乙烯(PVDC,浙江巨化集团公司);N,N'-二甲基甲酰胺(DMF,天津天新精细化工开发中心);Magana-750 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)

2.2　实验过程

(1) 将PVDC 溶解在DMF 中(1%—4%,wt%),向该溶液中缓慢加入过量乙醇钠,控制反应体系温度在1—10℃,反应时间为8h。反应结束后使用蒸馏水和丙酮清洗碳炔产物,在室温下真空干燥后避光保存。

(2) 取少量碳炔产物与KBr 粉末混合后压片,将此压片放入自制可加热的红外测量装置中,测定不同温度下的红外光谱。

① 国家自然科学基金资助项目(No. 20474051)
② 联系人,电话: (029) 84765267; E-mail: lu_jc@126.com
作者简介: 陈广宇(1974—),男,湖南省祁阳县人,西北核技术研究所助理研究员,主要从事材料化学、放射化学、无机氟化学等研究工作。
收稿日期: 2006-04-14,接受日期: 2006-05-30
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

3 结果与讨论

3.1 加热装置

碳炔样品的原位红外测试加热装置如图1 所示, 该装置由 "KBr+ 碳炔"盐片、热电偶、保温层和加热层组成。控制加热功率, 使升温速度保持在2—3℃/ min。

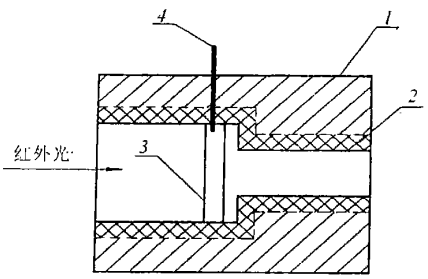

图 1 样品在线加热装置

1——保温层; *2*——加热层; *3*—— "KBr+ 碳炔"盐片; *4*——热电偶。

3.2 碳炔红外谱图

PVDC 与有机碱在均相体系内发生脱 HCl 反应生成碳炔, 室温下典型的红外谱如图2 所示。

图2(1) 中2110cm^{-1}吸收峰为C≡C 键存在的特征峰。

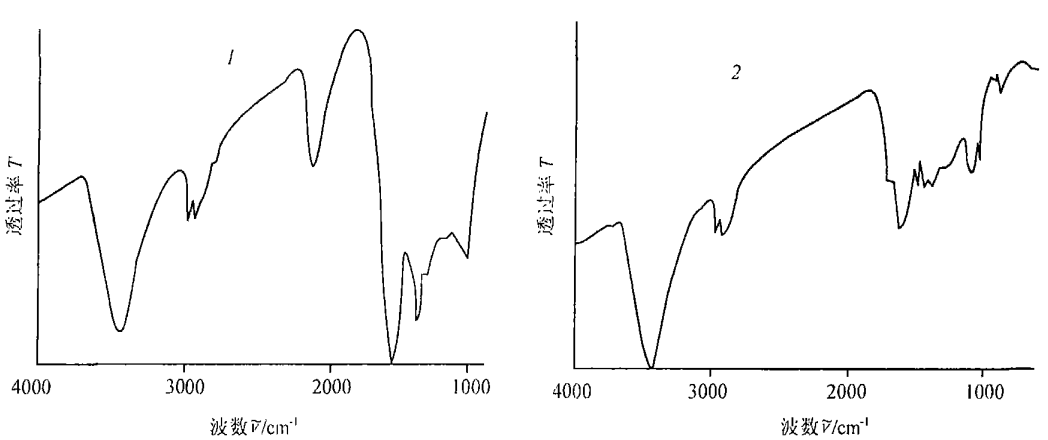

图 2 人工合成碳炔的红外谱图

1—— 室温下碳炔红外谱图; *2*—— 温度为220℃时碳炔红外谱图。

3.3 碳炔的热稳定性

2110cm^{-1}处的吸收峰为C≡C 键的特征峰, 峰面积与其含量具有对应关系。同一样品在不同温度下, 该位置的吸收峰面积的变化可显示出不同温度下碳炔含量的变化。将室温下的C≡C 键的特征峰面积定为A_0, 在升温过程中某一温度下的峰面积定为A_t, 以峰面积比(A_t/A_0) 为纵坐标, 温度为横坐标作图, 可直观反映出合成碳炔的热稳定性。如图3 所示:

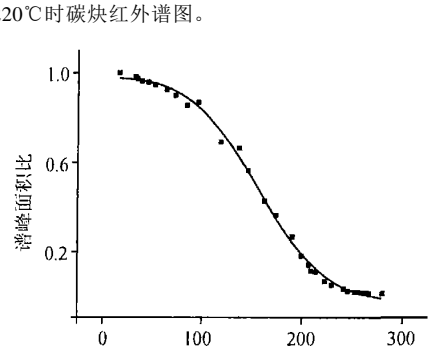

图 3 C≡C 键相对峰面积变化与温度的关系图

由图3 可见, 在温度低于50℃时C≡C 键的峰面积变化比较缓慢, 表明在常温条件下, 碳炔是比较稳定的; 在50—200℃之间C≡C 键的峰面积变化较快, 高于220℃后C≡C 键的吸收峰几乎消失, 表明了合成碳炔是一种热不稳定的物质。

4 结论

合成碳炔是一种热不稳定的物质, C≡C 叁键对温度敏感, 因此合成碳炔可望作为中间体而用于新材料的开发。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

参考文献

[1] 苏育志. 聚有机二硫化物储能材料的电化学性能研究[J]. 化学通报, , 2001, (2): 95.

[2] 于雷, 王献红, 李季, 景遐斌, 王佛松. 新型有机二硫化物电池正极材料的研究进展[J]. 功能高分子学报, 1998, **11**(3): 425.

[3] Liu M, Visco S J, De Jonghe L C. Electrode Kinetics of Organo-Disulfide Cathode for Storage Batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(3): 750—759.

[4] Jonghe D, Lutgard C, Steven J *et al. Metal-Sulfur Type Cell Having Improved Positive Electrode*[P]. USP4833048, 1998.

[5] Heimann R B. *Carbyne and Carbynoid Structures*[M]. Kluwer Academic Publishers: Printed in the Netherlands, 1999.

Study on Carbyne's Thermal Stability

CHEN Guang-Yu　LU Jia-Chun　HUANG Ping　MA Feng

(*Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian* 710613, *P. R. China*)

Abstract　Carbyne is a new carbon allotropes based on *sp* hybridization that contains alternating triple and single bonds (linear carbon allotropes). Carbyne was synthesized with homogeneous dehydro-chlorination of PVDC. Thermal stability of carbyne was studied by self-manufacture instantaneous-measure device. The result shows that carbyne is stabile at room temperature and carbyniod structure is disappeared when the temperature is higher than 220℃.

Key words　PVDC, Carbyne, FT-IR.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月

——您的发明创造得到"优先权"荣誉的必要保障

缩短论文发表周期, 是尽早实现学术论文的社会效益的前提, 也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得"优先权"荣誉的必要保障, 因为发明创造的"优先权"通常是以出版时间为准的。因此, 本刊在严格保证质量的条件下, 把尽快发表作者的论文, 视为自己的神圣职责。

来稿要符合"《光谱实验室》投稿须知"(见本刊 1994—2003 年每年第 1 期)、特别是其中第 4—7 项要求, 做到"齐、清、定"("齐"即全稿包括表、图和照片等齐全, 符合本刊对稿件的各项要求; "清"即书写清楚, 段落分明, 便于排版和校对; "定"即做到稿件内容完整, 在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如 2—8 个月), 请务必按"须知"写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信, 论文还可以更快发表(0.5—2 个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版, 用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsys@263.net; 2) gpsys81@citiz.net; 3) gpss@chinajournal.net.cn; 4) gpsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿, 建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件, 并请作者发了邮件后, 打电话通知编辑部, 以便及时查询; 在尚未开通电子邮件业务的情况下, 作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址: 北京市 81 信箱 66 分箱　《光谱实验室》编辑部联络处　刘建林, 100095。

本刊收到作者来稿后, 都会及时(1—3 日)回信, 并发出"关于收到稿件的通知"。因此, 作者发送稿件后 10 日以上都没有消息, 一定要及时来电查询。

一篇论文出版, 常常需要反复沟通"作者→编辑部→审者→编辑部→作者"之间的联系, 其中与作者的联系是最重要的一环, 一旦脱节, 必然中断编辑过程。因此作者来稿时, 务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部, 以便能与您及时联系。否则, 由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c