

文章编号: 1007-8827(2005)01-0008-05

聚乙烯醇脱水—氧化脱氢制备线型碳

王世华, 任大成

(四川大学 化工学院, 四川 成都 610065)

摘要: 报道了以聚乙烯醇(PVA)为起始物制备线型碳的研究结果。制备过程类似于碳纤维制备过程中的预氧化工艺,在氧和惰性气体比例适当的条件下,聚乙烯醇在反应釜中梯度升温,以便逐步脱水、氧化脱氢,并保持其原来的晶型。研究了聚乙烯醇在加压下脱水、氧化脱氢制备线型碳的反应条件。产品用红外光谱、激光拉曼光谱和X-射线衍射表征,并与已报道的结果比较,表明产品为 β 型(累积双键型)线型碳。产品的X-射线衍射结果与原料聚乙烯醇几乎一样,证明产品保持了原料的晶体构型。本合成法可能成为适用的线型碳合成的新途径,并提出了一个可能的反应机理。

关键词: 线型碳;制备;聚乙烯醇

中图分类号: O 613.71

文献标识码: A

1 前言

线型碳特有的物理和化学性质及应用前景激发了人们的研究兴趣^[1-3]。但线型碳在自然界中的含量极微,往往寄生在其他炭物质上,没有纯的线型碳。于是人工合成线型碳便成为线型碳研究的中心课题。至今已报道的通过人工合成线型碳的方法有许多种,归纳起来主要可分为:炔烃缩聚法,聚卤代乙烯还原脱卤及卤化氢法,炭材料的相转变法^[4]等。到目前为至,尚未成功制得纯净的、量足够大的晶态线型碳,上述各种线型碳合成方法在一定程度上都有不足之处。

缩聚反应是在液相中常温、常压下合成线型碳的一种方法^[5-7],反应条件比较温和。其主要机理是用铜催化乙炔氧化缩聚得到线型碳。经过近40多年的发展,它已是一种比较成熟的、能合成量较大,可供性质和应用研究的线型碳方法。但是此法合成的产品纯度不高,且为无定形态。聚卤代乙烯还原法是想借助具有线型长碳链的聚合物脱去相应的非碳原子或基团,而保持其原有的碳骨架线型结构^[8]。此法也是人们研究比较多的一种合成线型碳的方法。但由于此法存在交联现象严重、构型不单一等缺点,所以此方法若想成为一种成熟的制备线型碳的方法还需很大改进。炭材料的相转变法是人们在研究碳单质相图的基础上,在高温、高压的条件下实现石墨或金刚石向线型碳的转化^[9,10]。此法

不仅条件苛刻,而且只能得到微量的薄膜。因此,这类方法无大量生产的可能性。

由聚丙烯腈制备碳纤维已经产业化,其工艺大致可分为纺丝、预氧化、脱氢与环化、石墨化等几个过程。该制备工艺的化学反应均为气—固反应,在保持纤维的原有形态的条件下进行,避免了气相反应和液相反应中碳原子聚集的随机性,如果将这种思想引入线型碳合成,选用适当的原料、温度、压力,避免非碳成分脱去后碳原子的环化,将有可能制得高聚合度的晶态线型碳。建立一种实用的线型碳合成的新方法。基于这种设想,笔者选用了聚合度为2400的晶态聚乙烯醇作原料,改进碳纤维生产工艺,采用梯度升温预氧化法及惰性气体保护下的氧化脱氢法,得到晶态线型碳。国内外尚无这种合成法的报道。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

真空干燥箱:ZK-82A型,上海市实验仪器总厂;真空泵:ZXZ-2,浙江黎明实业公司;傅立叶红外分光光度计:AVATAR 360,美国仪高力公司;差热分析仪:CDR-2,上海天平仪器厂;激光拉曼光谱仪:美国Spex公司;X-衍射仪:Philips公司;电热鼓风恒温干燥箱:DB207,成都电烘箱厂;高压釜:GB-05,大连第四仪表厂;元素分析仪:EA1112 Thermo

收稿日期 2004-10-29; 修回日期 2005-01-19

基金项目 四川省应用基础研究项目

作者简介 王世华(1944),男,四川资阳人,教授,主要研究无机合成及新型无机材料。E-mail: wangsh5@263.net

Finnigan; 聚乙烯醇:2499 (NaOAc 的质量分数 < 2%), 四川维尼纶厂; 实验用气体为成都东风气体经营部提供, 纯度为 99.9%。

2.2 制备实验

聚乙烯醇梯度升温脱水脱氢前段在电热鼓风恒温干燥箱中进行, 从 60 °C 开始, 每升高 10 °C 恒温约 1 h。升温至 200 °C, 恒温 1.5 h。然后转移到高压釜中, 抽真空, 以惰性气体置换, 最后通入氧气, 选择适当分压比, 升温到 200 °C, 恒温, 然后每升高 5 °C 恒温 1 h。产品由 X-衍射、红外、拉曼光谱表征。作比较参考的 α -及 β -型线型碳按参考文献^[6]合成。

2.3 测试条件

红外光谱用 KBr 压片法测试, 拉曼光谱的测试条件为激光功率 300 mW, 激光波长 514.5 nm, 匣缝 6004 差热分析测试条件为起始温度 100 °C, 最高温度 500 °C, 升温速度 10 °C/min。X-衍射的测试条件如下: X'Pert pro MPD, Philips XRD DS = 1°, SS = 2°, RS = 0.2 min, CuK α , 50 kV, 30 mA, Scan speed: 0.033°/s。

3 结果与讨论

3.1 聚乙烯醇原料

无定型态聚乙烯醇一般为白色或微黄色, 玻璃化转变温度为 75 °C ~ 85 °C, 熔融温度为 230 °C。笔者在实验中选用的晶态聚乙烯醇, 聚合度是 2400, 其红外光谱如图 1, 图中 3286 cm⁻¹ 左右的峰归属为氢键伸缩振动的特征峰, 2900 cm⁻¹ 左右是 sp³ 杂化的碳氢键的伸缩振动峰, 1400 cm⁻¹ 左右的峰是碳氢弯曲振动的峰。差热分析结果表明, 实验所用聚乙烯醇在 75 °C ~ 85 °C 并没有明显吸热峰出现, 即没

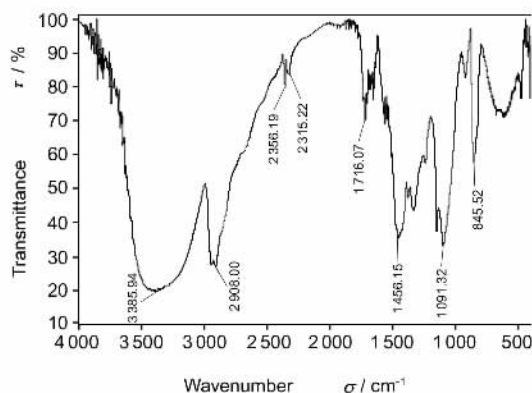


图 1 聚乙烯醇的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of PVA

有玻璃化转变现象, 而在 226.7 °C 左右有一明显吸热峰, 应是聚乙烯醇的熔融峰; X-衍射分析数据如表 1, 在 0.782693 nm、0.457609 nm、0.444847 nm、0.397087 nm、0.324914 nm、0.278940 nm、0.221751 nm 等处都出现了较强的峰, 证明使用的聚乙烯醇是晶体。聚乙烯醇的元素分析结果显示, 碳的质量分数为 51.48%, 氢的质量分数为 8.80%, 氧的质量分数为 39.72% (理论计算质量分数分别为: 碳 54.5%, 氢 9.1%, 氧 36.4%), 碳、氢含量较理论值偏低, 这是由于聚乙烯醇含有 2% 左右的醋酸钠 (NaOAc) 所致。因为小分子杂质在氧化时被挥发, 所以不会影响产品的红外和拉曼光谱。

表 1 聚乙烯醇的 X-衍射分析数据

Table 1 XRD data of PVA

d-spacing d/nm	Relative intensity $I_R/\%$	Angle $2\theta/(\circ)$	Peak height counts/s	Tip width $2\theta/(\circ)$
0.782693	3.85	11.29571	617.53	1.44000
0.457609	100.00	19.38115	16044.33	0.80000
0.444847	79.64	19.94275	12778.38	0.48000
0.397087	20.73	22.37059	3325.95	1.12000
0.324914	1.59	27.42760	255.64	0.64000
0.278940	1.67	32.06059	267.42	0.96000
0.221751	11.17	40.65212	1792.86	0.56000

烘箱中的失重曲线如图 2, 从图中可以看到, 120 °C 以前, 失重很慢, 这是聚乙烯醇原料中的微量水分脱除的缘故, 此后样品失重速度逐步加快, 至 165 °C 到 175 °C 失重最快。175 °C 以后又有变慢的趋势, 至 250 °C 失重达 40%, 而元素分析显示碳的质量分数为 51.48%, 非碳元素的质量分数为 48.52%。由此可判断, 残留的氢不可能在烘箱中除去。在高压釜中加压氧化, 样品失重为 50.1%, 表明在本研究的实验条件下, 碳链上的氢和氧可全部除去。

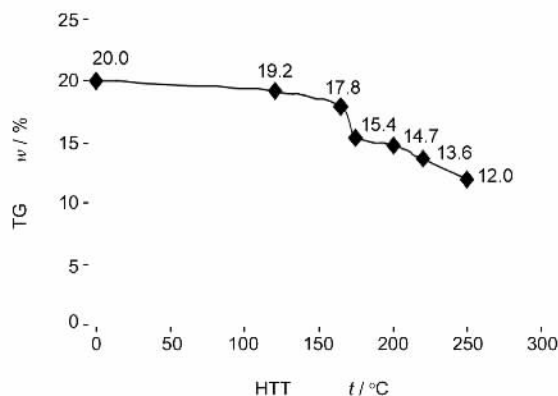


图 2 聚乙烯醇加热失重曲线

Fig. 2 The TG curve of PV

3.2 产品表征

图3是产品的红外光谱图,从图中我们可以清楚地看到,2900 cm⁻¹左右的峰并未出现,说明在产品中没有sp³杂化碳;2200 cm⁻¹左右(α 型线型碳的共轭三键伸缩振动的特征吸收峰)的峰也不明显,表明产物中几乎没有共轭三键的线型碳;产品的红外光谱图与炔烃缩聚法制备的 β 型线型碳的红外光谱图^[11,12]比较,可以认为是相同物质,即1631 cm⁻¹为 β 型线型碳的特征吸收峰;3426 cm⁻¹的峰相对于原料的3286 cm⁻¹有明显的紫移,强度未明显减弱,因此不能归属于羟基伸缩振动,而且其他方法得到的 α 、 β 型线型碳在此位置均有一强吸收峰,目前国内外对此峰的归属尚未有一致意见。

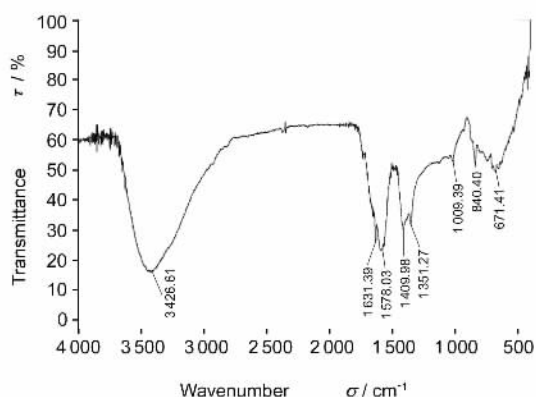


图3 产品的红外光谱

Fig. 3 IR spectrum of product

拉曼光谱是表征线型碳的有力手段^[12]。从理论上讲,线型碳的特征碳-碳伸缩振动在拉曼光谱中特别显著, α 型线型碳的特征吸收峰在2000 cm⁻¹~2200 cm⁻¹间,而 β 型线型碳的吸收峰在1500 cm⁻¹~1800 cm⁻¹间,最有代表性的是在1600 cm⁻¹左右。图4是产品的拉曼光谱图,图中1610 cm⁻¹有一峰出现,这与Cataldo等报道的 β 型线型碳的拉曼光谱1576 cm⁻¹很接近^[13]。值得注意的是,理论研究表明,低聚合度的线型碳(齐聚物)是红外惰性的,但实验表明在红外区有强的吸收带。笔者以前用炔烃缩聚法合成的线型碳仅记录下红外光谱而无拉曼吸收也证明了这点。这表明,在线型碳的振动光谱理论方面还有待进一步研究。从而证明,由聚乙烯醇制得的线型碳不是低聚合度的碳(齐聚物)。

产品的X-衍射分析数据(表2)与原料(表1)几乎一样,但在高温制得产品的X-衍射图谱为一圆滑的单峰,表明为无定型态。由此可知,在低于一定温

度下由聚乙烯醇脱水脱氢制 β 型线型碳,是在保持聚乙烯醇晶体结构条件下,分子内脱水和脱氢而生成的,这时制备的线型碳是晶态线型碳。但产品中碳含量目前尚无法准确测定,产品的性能、纯化以及合成条件的优化也在研究中。

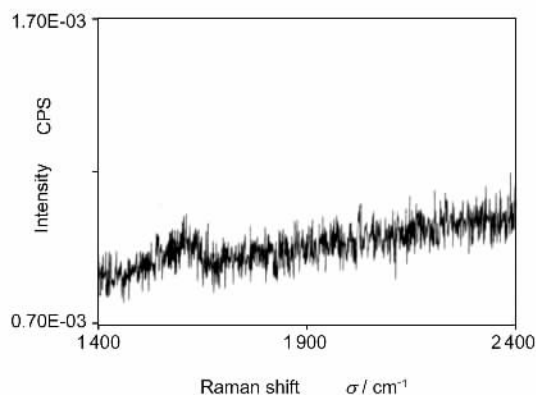


图4 产品的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of product

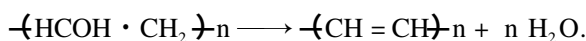
表2 产品的X-衍射分析数据

Table 2 XRD data of product

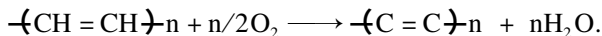
d-spacing d/nm	Relative intensity $I_R/\%$	Angle $2\theta/^\circ$	Peak height counts/s	Tip width $2\theta/^\circ$
0.788493	8.89	11.21236	1785.09	0.56000
0.458482	100.00	19.34388	20083.87	0.40000
0.445057	86.37	19.93326	17347.40	0.40000
0.391896	30.71	22.67080	6167.56	0.20000
0.325960	1.55	27.33781	310.50	0.48000
0.275240	3.98	32.50344	800.03	0.24000
0.222242	8.63	40.55841	1732.68	0.40000

3.3 聚乙烯醇脱水脱氢制备线型碳的机理研究

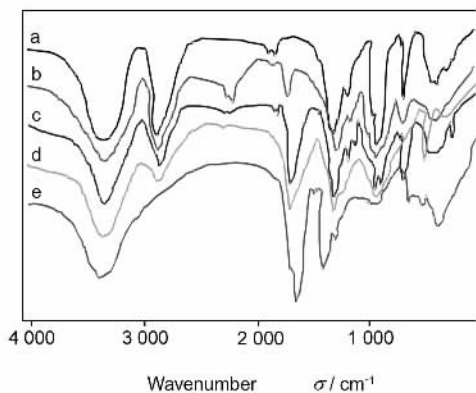
聚乙烯醇梯度升温脱水、氧化脱氢制备线型碳的方法主要是借鉴了聚丙烯腈制备碳纤维的过程。预氧化中主要发生的化学反应是环化反应和氧化、脱氢反应。氰基有利于环化的发生。由于在实验中选用的聚乙烯醇,没有氰基,在温度不高时可以避免环化。笔者对聚乙烯醇梯度升温各阶段作了红外光谱分析,发现在165℃前红外光谱没有明显变化,在165℃以后1600 cm⁻¹附近开始出现吸收峰,并随温度的升高而加强;2900 cm⁻¹的吸收峰逐渐消失,3280 cm⁻¹的吸收峰也逐渐紫移(图5)。为此,笔者将由聚乙烯醇制备线型碳的过程分为两步:第一步是分子内脱水反应,及分子内双键的生成(>170℃),反应式如下:



第二步是氧化脱氢生成 β -线型碳:



红外光谱中 1631 cm^{-1} 以及拉曼光谱中 1610 cm^{-1} 左右的峰证明是 β -线型碳的累积双键特征峰。



A. 120℃ ; B. 165℃ ; C. 175℃ ; D. 220℃ ; E. Product

图5 聚乙烯醇升温过程中红外光谱变化示意图

Fig.5 Change of IR of PVA during heating

4 结语

由聚乙烯醇加热脱水、加压氧化脱氢可制备晶态 β -线型碳。其反应条件(包括温度控制、压力及惰性气体的选择、原料的纯化等)还有待进一步研究。但从本研究 and 讨论可知,它可能成为一个实用的合成线型碳的新方法。

参考文献

- [1] 任大成, 范庆军, 王世华. 线型碳的合成及应用研究进展[J]. 化学通报, 2004, 67(6): w45.
(REN Da-cheng, FAN Qing-jun, WANG Shi-hua. The progress of the research on the synthesis and application of linear carbon [J]. Chemistry, 2004, 57(6): w45.)
- [2] 王世华, 陈梓云, 王茹. 碳的线型同素异形体—卡宾(Carbyne)研究进展[J]. 新型炭材料, 1999, 14(14): 73-79.
(WANG Shi-hua, CHEN Zi-yun, WANG Ru. The progress of study on carbyne—a new allotrope of carbon [J]. New Carbon Materials, 1999, 14(14): 73-79.)
- [3] 王世华. 线型碳—Carbyne[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 80.
(WANG Shi-hua. Linear carbon — Carbyne [J]. New Carbon Materials, 2002, 17(1): 80.)
- [4] 郑轶, 郭延军, 冯有利, 等. 中子辐照金刚石生成卡宾碳[J]. 新型炭材料, 2003, 18(2): 141-143.
(ZHENG Zhe, GUO Yan-jun, FENG You-li, *et al.* The formation of carbyne carbon by neutron irradiation of diamond [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(2): 141-143.)
- [5] 陈梓云, 王茹, 王世华. Cu(II)催化氧化乙炔合成线型碳[J]. 四川联合大学学报(工程科学版), 1999(1): 42-46.
(CHEN Zi-yun, WANG Ru, WANG Shi-hua. The synthesis of linear carbon by oxidation ethylene by Cu(II) catalysis [J]. Journal of Sichuan Union University (Engineering edition), 1999(1): 42-46.)
- [6] 范庆军, 王茹, 彭爱群, 等. 相转移法合成线型碳研究[J]. 新型炭材料, 2003, 18(2): 106-109.
(FAN Qing-jun, WANG Ru, PENG Ai-qun, *et al.* Study on the synthesis of linear carbon by the phase-transformation method [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(2): 106-109.)
- [7] 王茹, 王世华. 配位催化乙炔化物合成 α 及 β 线型碳研究[J]. 新型炭材料, 2003, 18(4): 277-280.
(WANG RU, WANG Shi-hua. Polycondensation of acetylide by coordination catalysis to α or β carbyne [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(4): 277-280.)
- [8] Evsyukov S E. Chemical dehydrohalogenation of polymers [J]. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, 1999, 21: 55-116.
- [9] Wittaker A G, Wolten G M. Carbon: A suggested new hexagonal crystal form [J]. Science, 1972, 178: 54-56.
- [10] Franco C, Donatella C. Preparation and characterization of carbonaceous matter rich in diamond-like carbon and carbyne moieties [J]. Mater Chem Phys, 1999, 59: 225-231.
- [11] 王世华, 王茹, 夏雨青, 等. α 型和 β 型线型碳的合成及热稳定性研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 30-34.
(WANG Shi-hua, WANG Ru, XIA Yu-qing, *et al.* The synthesis of α and β linear carbon and study on the heat stability [J]. New Carbon Materials, 2000, 15(4): 30-34.)
- [12] Kavan L. Molecular and electron spectroscopy of carbene structures [J]. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, 1999, 21: 343-357.
- [13] Cataldo F. Synthesis of carbonaceous material rich in carbyne [J]. Eur J Solid State Inorg Chem, 1997, 34: 53-56.

Synthesis of linear carbon by oxidative-dehydration and dehydrogenation of PVA

WANG Shi-hua, REN Da-cheng

(Institution of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : A novel linear carbon (carbyne) was prepared by temperature-programmed dehydration of a crystalline polyvinylalcohol (PVA) in a stove, followed by dehydrogenation with a suitable ratio of oxygen to inert gas in an autoclave. The linear carbon was characterized by FITIR, Raman and XRD and a possible mechanism for the preparation was proposed. Results show that with a suitable ratio of oxygen to inert gas and temperature profiles for dehydration and dehydrogenation, crystallinity of PVA is retained in the whole process and the linear carbon as prepared is polycumulene, a β -linear carbon.

Keywords : Linear carbon ; Preparation ; PVA

Foundation item : Applied Foundation Research Item of Sichuan Province of China.

Author introduction : WANG Shi-hua, male, Professor, engaged in the research of inorganic synthesis and inorganic materials.

E-mail : wangsh5@263. net

2003 年度各学科期刊影响因子前 3 名

——摘自 2003 年中国科技论文统计结果

学科	排名	期刊	影响因子	学科	排名	期刊	影响因子
地学	1	岩石学报	2.629	工程类学科	1	新型炭材料	1.236
	2	中国科学 D	2.398		2	摩擦学学报	1.141
	3	地理学报	2.269		3	中国电机工程学报	1.067
化学	1	燃料化学学报	1.089	环境科学	1	自然资源学报	1.596
	2	催化学报	1.017		2	环境科学	1.167
	3	高分子学报	0.960		3	环境科学学报	0.994
基础医学 综合类	1	中华医院管理杂志	1.152	军事医学与 特种医学	1	中华放射学杂志	0.926
	2	中国危重病急救医学	1.017		2	中国内镜杂志	0.753
	3	中华医学杂志	0.827		3	中华航空航天医学杂志	0.587
临床医学	1	世界华人消化杂志	2.924	农学	1	草业学报	2.415
	2	WORLD J OF GASTROENTEROLOGY	2.633		2	水土保持学报	1.709
	3	护理研究	1.506		3	作物学报	1.202
生物学	1	植物生态学报	1.483	物理、力学	1	岩石力学与工程学报	1.908
	2	生态学报	1.307		2	物理学报	1.464
	3	应用生态学报	0.990		3	CHINESE PHYSICA	1.445
数学	1	数学教育学报	0.739	信息与 系统科学	1	信息与控制	0.576
	2	模糊系统与数学	0.440		2	控制与决策	0.544
	3	ACTA MATHEMATICA SINICA	0.331		3	系统工程理论与实践	0.524
药学	1	中国新药与临床杂志	0.647	预防医学	1	中华结核和呼吸杂志	1.540
	2	中国药理学学报	0.646		2	中华传染病杂志	1.435
	3	中国药科大学学报	0.575		3	中华流行病学杂志	1.293
中医中药学	1	中国中西医结合杂志	0.600	综合	1	科学通报	0.891
	2	中国中西医结合急救杂志	0.513		2	东北师大学报	0.560
	3	中草药	0.483		3	实验技术与管理	0.527