

# 线型碳的合成及应用研究进展

任大成 范庆军 王 茹 王世华\*

(四川大学化工学院 成都 610065)

**摘 要** 线型碳是 1968 年在自然界发现的一种碳的新同素异形体。由于合成上的困难,使线型碳的研究进展缓慢。本文将线型碳的合成归纳为物理法和化学法,对合成线型碳的各种方法以及在生物医学材料、合成金刚石等方面的应用研究进展作了较详细的述评,希望能引起国内同行的关注。

**关键词** 线型碳 合成 应用

## Progresses of Synthesis and Application in Carbyne

Ren Dacheng, Fan Qingjun, Wang Ru, Wang Shihua\*

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** Carbyne is a new allotrope of carbon which had been found in nature in 1968. But the progress of carbyne study is slow because of the difficulty in synthesis of carbyne. The study of carbyne has been paid great attention in recent years. The progresses in synthesis projects including physics and chemistry and the application of carbyne in medical materials and diamond synthesis are reviewed in detail in this paper to induce the readers to pay attention to carbyne.

**Key words** Carbyne, Synthesis, Application

很长时间以来,人们认为碳的同素异形体仅有层间结构的石墨和立体结构的金刚石,前者的碳原子以  $sp^2$  杂化成键,后者以  $sp^3$  杂化成键。20 世纪 80 年代富勒烯的发现激活了碳化学。至于以  $sp$  杂化成键的单质碳,早有人从理论上预言其存在,直到 1968 年,Goerz 和 Donnay 在德国的 Ries 火山口的石墨片麻岩中发现了一种新的单质碳,它是以共轭叁键的形式成键,即  $sp$  杂化成键的,为纪念美国地理学家 E. C. T. Chao,他们把它命名为“Chaoite”<sup>[1]</sup>。前苏联化学家以乙炔氧化缩聚合成了线型碳分子,并把它命名为卡拜(Carbyne)<sup>[2]</sup>,源自分子中的共轭三键结构。其实线型碳还有另一种键联形式,即累积双键型,前者称为 $\alpha$ -卡拜,后者称 $\beta$ -卡拜。在国外学术界多称为“Carbyne”及“Carbynoid compounds”。在有关文献中,也有不少用线型碳“Linear carbon”的名称,以示其碳原子为  $sp$  杂化轨道彼此键联而成的线型结构。在金属有机化合物中,有卡宾配合物(Carbene complexes)和卡拜配合物(Carbyne complexes),前者可称为碳烯基配合物,后者为炔基配合物。为在化学上不引起概念上的混淆,美国化学文摘用“carbyne,polymer”以示区别。笔者认为,中文用“线型碳”的名称较好。

大量的理论计算和实验表明,线型碳在生成时有不同的晶体定向阶段,从而使其结构并不是

任大成 男,24 岁,硕士生,现从事线型碳的合成及应用研究。\*联系人

四川省自然科学基金资助项目

2003-05-08 收稿,2003-09-30 接受

人们原来想象的直线型而是折线型<sup>[3]</sup>(图 1)。

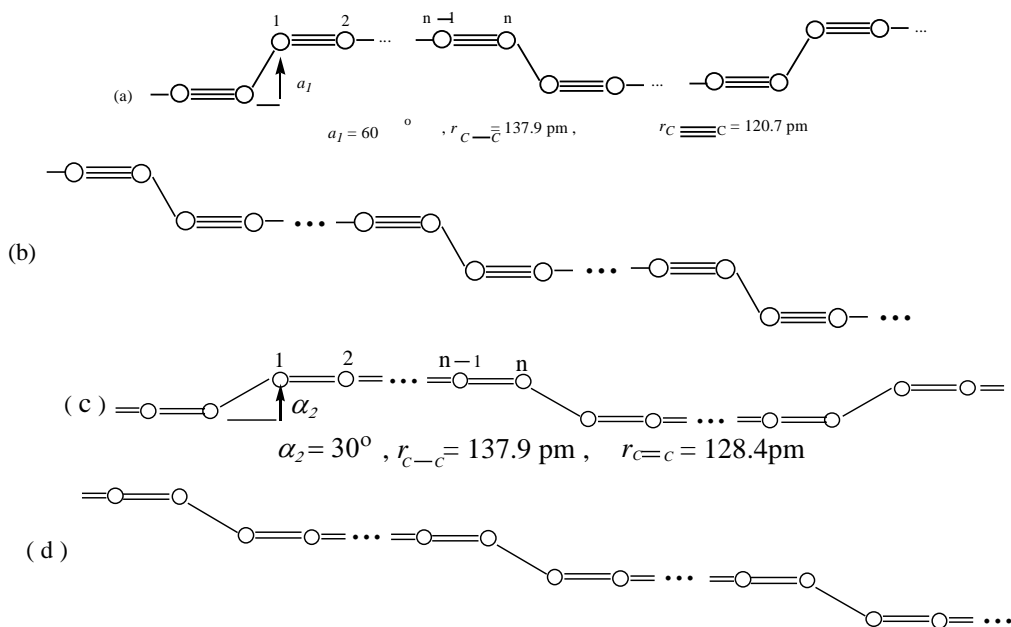


图 1 卡拜分子结构图<sup>[3]</sup>

Fig.1 molecule structure of carbyne<sup>[3]</sup>

(a)共轭叁键反式构型; (b)共轭叁键顺式构型; (c)累积双键顺反式构型; (d)累积双键顺式构型

自然界发现的线型碳是银白色结晶薄膜，为六方晶系，与石墨面正交<sup>[1]</sup>。前苏联学者以聚二氯乙烯脱氯化氢制得的  $\alpha$ -线型碳单晶为六方层状结构<sup>[4]</sup>。结晶线型碳的硬度比石墨大<sup>[5]</sup>。合成的线型碳多为黑色的无定形态，不溶于任何已知的有机及无机溶剂。它的分子结构研究主要靠振动光谱、电子衍射和俄歇电子能谱。振动光谱的特征吸收峰一般随分子中碳原子数的增加而向低波数方向移动。 $\alpha$ -线型碳的红外特征吸收峰在  $2200\text{cm}^{-1}$  附近，Akagi 根据拉曼振动模型，假设  $\nu_{C\equiv C}$  振动频率的改变与共轭程度成正比，提出  $\nu_{C\equiv C}$  与链长(以  $\text{-(C}\equiv\text{C)}_n$  中的  $n$  表示)的关系式为<sup>[6]</sup>：

$$\nu_{C\equiv C} = [2104 + 698/(n+1)] \text{ cm}^{-1}$$

$\beta$ -线型碳拉曼波谱在  $2100\sim 2200\text{cm}^{-1}$  范围内有一吸收带，根据 Longuet-Higgins--Salm 模型， $\nu_{C=C}$  与链长的关系式为<sup>[7]</sup>：

$$\nu_{C=C} = [1750 + 3980/n] \text{ cm}^{-1}$$

根据以上两式在已知振动频率  $\nu$  的情况下可大致计算线型碳分子所含的链长。

最初有人从理论研究预言了线型碳是一种常温超导材料及超强纤维材料。但目前合成的线型碳仅具半导体性能。线型碳的应用研究主要在生物医学材料、人工合成金刚石、电极及液晶材料方面。

## 1 线型碳的合成

早在 20 世纪 50 年代，Pitzer 等就从理论上预言了线型碳分子的存在<sup>[8]</sup>。60 年代，美、苏

化学家以铜催化乙炔氧化缩聚的方法合成了线型碳分子<sup>[9]</sup>。70 年代, 线型碳的合成主要集中在石墨转化法上。到了 80 年代, 美、苏、日等国的化学家用聚卤代乙烯脱卤化氢或聚全氟乙烯脱氟制得了高达 65 个共轭结构长链的线型碳<sup>[6]</sup>。90 年代以来, 随着科学技术的发展, 等离子技术、激光技术也被广泛的应用到线型碳的合成中来, 取得了很大的进步。线型碳的合成可分为物理法和化学法两大类。

### 1.1 物理法——碳材料的相转化法

早在 1959 年, Pitzer 和 Clementi 就在理论上通过分子轨道能量计算表明含有奇数碳原子并以层状结构构成的线型碳的能量比任何物种都低, 从而预言了线型碳在碳蒸汽中存在的可能<sup>[8]</sup>, 后来得到 Rohlffing 等用实验证实<sup>[10]</sup>。当石墨气化时, 因为存在一个低能量的裂变过程, 将会发生两种反应, 一种是单键断裂, 转移一个电子到邻近双键上, 同时诱发另一个单键断裂, 在双键处形成叁键, 重复此过程, 伴随键角的改变而最终形成 $\alpha$ -线型碳; 另一种反应是单键断裂, 转移一个电子到邻近单键上, 并诱发另一个单键的断裂, 最终形成 $\beta$ -线型碳<sup>[11]</sup>, 如图 2 所示。

碳单质在气态时是以线型碳的形式存在的, 只是当其沉积时才发生了变化, 形成了石墨或金刚石。若选择适当的实验条件使其构型不发生变化, 就可制得线型碳。

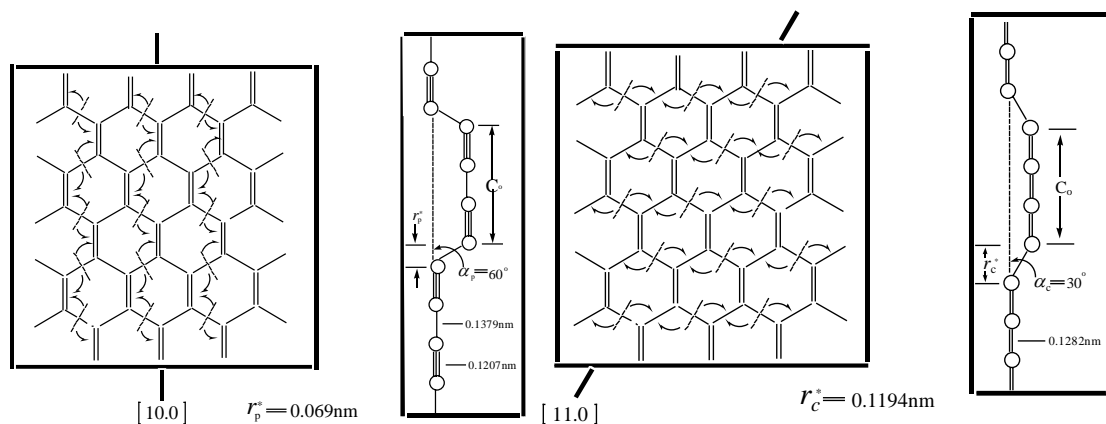


图 2 石墨基面转化线型碳<sup>[11]</sup>

Fig.2 Transformation of a graphite basal plane sheet into linear carbon<sup>[11]</sup>

1.1.1 电热及电弧法 Whittaker 等在电阻加热法方面做了深入的研究<sup>[12]</sup>, 他们用石墨棒(2mm × 3mm × 40mm)在 2700 ~ 3000K、低压( $10^{-4}$  Torr)氩气保护情况下使石墨热转化, 制得银白色的, 含碳原子数 11 的 $\alpha$ 型线型碳, 电子衍射表明其为六方晶系, 但产物含有 SiC 杂质。

Tanuma 等以氢气与氩气的混合气体作保护气, 用石墨电极电弧法产生碳蒸气, 然后使其沉积在转动的金属圆盘上制得了含碳原子 2 ~ 30 个的线型碳<sup>[13]</sup>。

1.1.2 激光法 激光法最早用于自然界发现的线型碳的相分析, 1972 年 Whittaker 首次将其用于制备线型碳。该法用高能脉冲激光使石墨气化, 然后使之在冷基面上凝聚而得到线型碳。这种方法中最好的结果是 Lagow 等得到的<sup>[14]</sup>, 他们是用激光激发得到的碳蒸气中通入乙腈和六氟乙烷, 所得的产物是 $\alpha$ -线型碳, 含有 150 个共轭单元。

1.1.3 离子溅射法 此法是在用离子溅射石墨产生的碳蒸汽于基质上生长时用低能量的气体离

子轰击它,这样可有效的防止交联,降低不定向生长的温度。控制适当的反应条件可以控制产物的有序程度,得到理想的形态,即并非整数维的碳材料。前苏联化学家以 KBr 单晶新裂面作基质,用离子溅射石墨靶与  $\text{Ar}^+$  轰击生长的碳膜相结合的方法制得的单晶 $\alpha$ -线型碳膜,俄歇电子能谱分析表明含碳量高于 99%<sup>[15]</sup>。

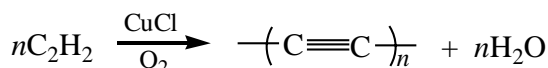
1.1.4 冲击波法 冲击波法也称动态高压法。1976 年, Litvinova 和 Cherkinskaya 首次使用此法,用石墨作原料来制备线型碳<sup>[16]</sup>。紧接着,用石墨与金属粉末(Fe、Cu)混合制备了各种形式的线型碳,如无定形的及无定形与金刚石混合物。Kleima 等认为此过程是在爆炸性冲击波引起的高温、高压下,单质碳的粉末熔化,由于余温的加热作用,它将会气化,形成气态线型碳,再固化成固态的线型碳,即经历了一个固态-液态-气态-固态的过程<sup>[17]</sup>。Yamada 等在 15GPa 的压力下制得了一种含富勒烯、 $\alpha$ -线型碳以及金刚石的混合物,并对此过程提出了不同的见解,他们认为经历了一个固态-固态的过程<sup>[18]</sup>。Milyavskiy 等在 36GPa、730K 的条件下,制得了线型碳晶体,石墨的转化率达到 80%<sup>[19]</sup>。

综上所述,物理法合成的线型碳多为晶态产品,但条件苛刻,产量极微,一般为沉积在基质上的薄膜,难于性质及应用研究。

## 1.2 化学合成法

1.2.1 缩聚法 此法是用含双官能团的单体通过碳-碳键的偶合缩聚,形成碳链的骨架而制备线型碳。按照单体的不同可分为炔烃氧化缩聚法、卤化物电化学缩聚法和碳的低氧化合物缩聚法等。

1.2.1.1 炔烃氧化缩聚法 在 20 世纪 60 年代,美国的 Hay 提出了由含叁键的炔烃缩聚制备共轭叁键的“聚炔”( $\alpha$ -线型碳)的方法<sup>[9]</sup>。该法系将  $\text{CuCl}$  溶于四甲基乙二胺的吡啶溶液中,先在搅拌下通入氧气,然后鼓泡通入乙炔,反应伴随升温至 55℃,沉淀出黑色粉末状物质:

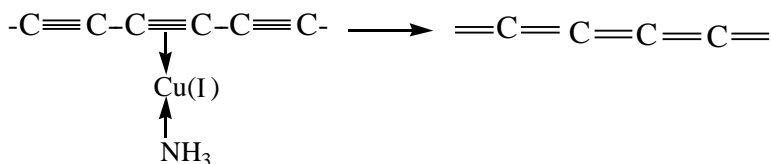


元素分析及红外光谱表明,产物是含有共轭叁键的线型碳,也有其它复杂化合物,含碳量仅 62%。由于产物不溶于任何溶剂,难于精制。但 600℃ 热处理后,碳含量增加到 82.8%,仍残留 2.2% 的氢及其它杂质。后来 Nakanishi 用丁炔<sup>[20]</sup>、Franco 改氧化剂为双氧水与氨水的混合液<sup>[21]</sup>都得到了线型碳。笔者对此法做了进一步的改进<sup>[22]</sup>:催化剂  $\text{CuCl}$  改为  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 。实验表明,  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  作催化剂时,  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  在反应体系中很稳定,可以较长时间反应而不产生杂质。热分析表明获得的产品纯度较高。

另外,笔者对此法做了进一步的研究<sup>[23]</sup>,将原来的一步合成线型碳改成先合成乙炔铜,再合成线型碳并通过控制加入的试剂的不同,分别得到了 $\alpha$ -及 $\beta$ -线型碳。其方法是将乙炔通入硫酸铜溶液中,制得乙炔铜。然后,将乙炔铜加入到氨水中,用磁力搅拌加热,滴加盐酸同时通入氧气,反应 3h 后得到黑色粉末,经检测为 $\beta$ -线型碳。若滴加氰化钾溶液则得到 $\alpha$ -线型碳。并提出的可能机理<sup>[23,24]</sup>:

在  $\text{Cu-C}\equiv\text{C-Cu}$  中滴加  $\text{HCl}$  或  $\text{KCN}$  时都将发生分解反应。加入  $\text{HCl}$  时,将产生  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  及  $\text{Cu}^+$ ,因为反应在氨水中进行,溶液呈碱性,盐酸中的  $\text{H}^+$  不会与  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  结合

放出乙炔。 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 聚合生成 $\text{—(C}\equiv\text{C)}_n\text{—}$ ,  $\text{Cl}^-$ 及  $\text{NH}_3$  将与  $\text{Cu}^+$  配位, 但根据软硬酸原则,  $\text{Cu}^+$  为软酸,  $\text{NH}_3$  及  $\text{Cl}^-$  均为硬碱,  $\text{Cu}^+$  优先与  $\text{NH}_3$  配位形成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ , 因其为软酸硬碱结合而不稳定, 将分解为  $\text{Cu}^+$  及  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ 。  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$  及  $\text{Cu}^+$  将与线型碳中的  $\text{C}\equiv\text{C}$  形成  $\pi$  配合物, 使  $\text{C}\equiv\text{C}$  活化, 从而生成  $\beta$ -线型碳。



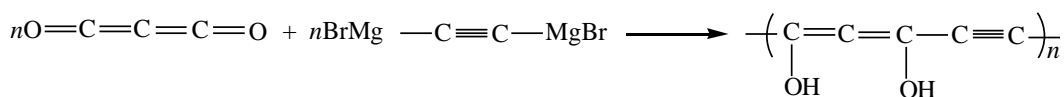
当加入  $\text{KCN}$  时,  $\text{Cu}^+$  为软酸,  $\text{CN}^-$  是软碱,  $\text{Cu}^+$  优先与  $\text{CN}^-$  配位, 形成很稳定的配合物  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ , 不能与  $\text{C}\equiv\text{C}$  形成  $\pi$  配合物, 所以其产品是  $\alpha$  型。

炔烃氧化缩聚法是最早用来人工合成线型碳的方法, 制得的产品多为无定形态且含有微量石墨。但其过程简单, 产率高。笔者<sup>[23]</sup>的改进方法能较有效分离  $\alpha$ -及  $\beta$ -线型碳, 促进了此法的发展。

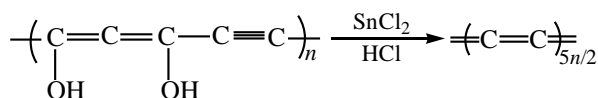
**1.2.1.2 卤化物电化学缩聚法** 该法是利用阳极的还原作用将卤化物的  $\text{C—X}$  键断开, 然后通过分子间的偶合反应形成新的  $\text{C—C}$  键。其中卤化物发生还原反应的难易顺序遵循下列规律:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$  以及  $\text{CX}_4 > \text{CHX}_3 > \text{CH}_2\text{X}_2 > \text{CH}_3\text{X}$ 。

Kijima 等最早用碘乙烷在镍化合物的催化作用下通过此法合成了无定型、部分交联的聚炔结构的物质。产品中碳的含量是 63%, 其红外光谱在  $2050\text{cm}^{-1}$  处有一宽而强的吸收峰, 拉曼光谱在  $2150\text{cm}^{-1}$  处也有一特征峰, 证明了线型碳的存在<sup>[25]</sup>。在反应中  $\text{Ni}^{2+}$  起到了为还原反应传递电子的作用。他们还通过此法用六氯-1,3-丁二烯在非质子溶液中得到了线型碳的薄膜, 使碳含量提高到 78%<sup>[26]</sup>。

**1.2.1.3 碳的低氧化物缩聚法** 1968 年 Sladkov 等用此法首次合成了线型碳<sup>[27]</sup>。反应分两步进行, 第一步是  $\text{C}_3\text{O}_2$  与格氏试剂反应形成碳骨架:



第二步是在酸性介质中  $\text{—OH}$  基团与  $\text{SnCl}_2$  作用而离去:

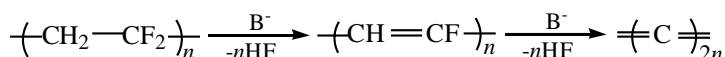


产物经淬火处理, 电子衍射显示其为两种含有重复  $\alpha$ 、 $\beta$  单元的单晶。

碳的低氧化物缩聚法中使用的格氏试剂反应活性强, 因而此反应的副反应较多, 可操作性不强。

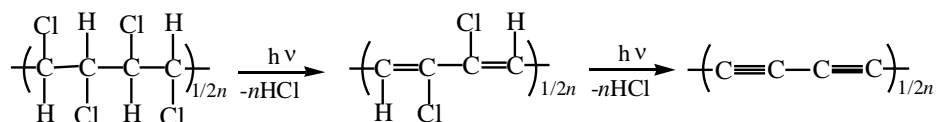
**1.2.2 线型聚合物还原法** 线型聚合物物质(如聚卤乙烯等)本身就是具有无限长链的线性高分子, 只要除去高分子中其它基团和碳链上的其它原子, 就能得到长链的线型碳。基于此种想法, 在上世纪七八十年代对这种合成法进行了广泛研究, 近一段时间此法又有了很大的发展。按其实现的途径此法可分为强碱介质中的聚合物脱卤化氢法、激光诱导脱卤化氢法和高压聚乙炔氧化法。

1.2.2.1 聚卤合物的化学脱卤化氢法 用此法合成线型碳要求高分子物质具有卤原子和氢原子连在相邻的碳原子上的特点, 只有这样才能保证完全消除卤原子和氢原子而剩下纯的碳链。而强碱性介质也是十分必要的, 因为聚合物中的氯很难完全离去, 用强碱性介质将有利于氯的离去。此法的早期研究主要集中在 PVDC、PVDF、PVDH 等, 其中 Avtsev 等用聚偏二氟乙烯(PVDF)制线型碳单晶的方法可以说是这种方法中最成功的, 并申请了发明专利。该法是将 PVDF 粉末溶于 DMF 中, 然后在新剖开的 KBr 单晶片上制得 PVDF 单晶膜, 干燥后在乙醇钠的乙醇-丙酮溶液中反应脱 HF, 然后在真空中 380 °C 陈化, 得到β-线型碳单晶膜, 碳含量达 99.9%<sup>[4]</sup>。其反应式如下:



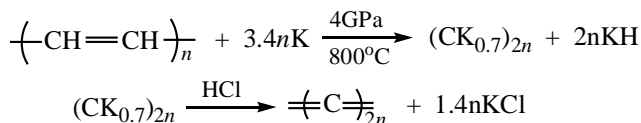
近年来 Vointseva 等用 PTCB 成功地合成了线型碳, 其反应分为两步进行。按最终生成物的不同又可分为两类, 一类最终产物是α-线型碳, 另一类是β-线型碳<sup>[28]</sup>。虽然对此法做了很大的改进, 但由于起始物为聚合物, 故而由此法制得的线型碳交联现象严重。

1.2.2.2 激光诱导脱卤化氢法 聚氯乙烯在阳光的照射下会变成淡黄色, 经过大量的实验证明, 这是由于在阳光的作用下 PVC 的分子内部发生了化学键的变化, 形成了偶联的碳碳双键。这为制备线型碳提供了可能性。此法始于 20 世纪 70 年代, 但在近一二十年随着准分子激光技术的发展, 该方法取得了较大的改进。准分子激光能发射出高能的紫外线光子, 激发聚合物, 从而控制光化学反应。到了 90 年代末期, Yabe 等用 PVDC 得到了含有 30 个共轭碳碳键的线型碳, 无疑是此法目前最好的结果<sup>[29]</sup>。其反应如下所示:



因为 C - Cl 键的断裂比其它碳卤键能更有效地被光化学反应所控制, 目前此法所采用的聚合物都含 Cl。此法最大的优点是可以有效防止石墨化, 从而成为目前得到较纯线型碳较好的方法, 但若想得到单一构型且不含卤素的线型碳, 此法还需很大的改进。

1.2.2.3 高压聚乙炔脱氢法 聚乙炔有离域的π电子, 这就使其能够与金属形成低电离能的化合物。金属和聚乙炔之间的微弱作用不会影响原来碳链的化学特性, 但对于仅起稳定碳链的作用却很合适。高压下聚乙炔与金属(例如: 钾)相互作用在保持碳骨架的一维结构不变时首先形成聚乙炔与金属的化合物。由于这种化合物具有低电离能, 金属及其化合物的去除也很容易。通过热分解或酸解脱去氢化钾和多余的金属钾, 将得到半透明、微黄的线型碳晶体。1992 年, Udod 等<sup>[30]</sup>在 4GPa、800 °C 的条件下制得了累积双键型的线型碳, 其反应式如下:

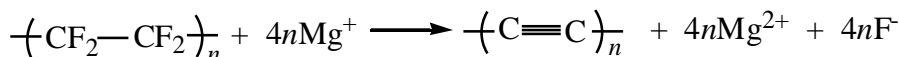


Shacklette<sup>[31]</sup>和 Saldi<sup>[32]</sup>利用此法制得了具有线型碳结构的化合物, 其最高碳含量达 98%。但他们制得的都不是纯直链的高聚物, 这是因为在高压下同一碳原子在反应中可能存在交叉的

碳链。虽然不能制得纯的线型碳,但此法可使制得的化合物由无定形向晶型转变。

1.2.3 电化学方法 电化学法制备线型碳是近年来刚刚兴起的一种新方法。由于其它方法制得的线型碳如果是晶体则多为薄膜状,而非膜状产物又多为无定形态的,因而希望通过电化学的方法作一些有益的尝试。按照电解池的构成不同可分为两类,一类是阳极具有活性的电极和液体电解质构成的,另一类是固体电解质和碱金属汞齐构成的。

Yasuda 等<sup>[33]</sup>对前一种电解池制备线型碳进行了深入的研究。其电解池构成为阳极是金属镁,阴极是不锈钢。Mg 将会首先转变为  $Mg^+$ , 然后  $Mg^+$  作为还原剂参与电化学反应。液体电解质是由 30mL THF、0.8g LiCl 和 0.48g  $FeCl_2$  混合制得的溶液,其反应式如下:

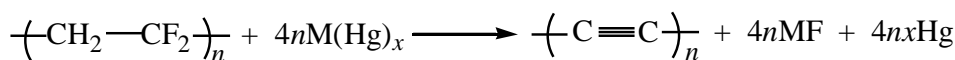


他们得到的产物是丝状的线型碳,较接近人们想象的线型碳的宏观形态。

另一种电解池是利用原电池的短路自腐蚀作用。若将去气的 PTFE 片与碱金属汞齐的液体在真空中一接触,PTFE 表面上立刻会变黑,形成了 C-MF 型的化合物,这样一个短路的原电池就形成了。



其中 C-MF 是导体固体电解质。在阳极 C-F 键将会断裂,  $F^-$  与  $M^+$  都会通过 C-Mf 层,若忽略副反应,则电池反应为:



其中  $M=Li, Na, K$ 。Kavan 等<sup>[34]</sup>用此法制得的产物的拉曼光谱在  $2000cm^{-1}$  处有一特征峰,充分证明了  $\alpha$ -线型碳的存在。

此外,有些有机物经高温热处理也有线型碳生成<sup>[35]</sup>,但此法尚未成为成功的合成法。

## 2 线型碳的应用

线型碳最早引人注目的地方是其  $sp$  杂化的微观结构,理论工作者预期由其制得的材料有可能在常温下显超导性,而后来引起科学家更多关注的是其化学惰性及生物相容性。经高温处理的线型碳晶体在 1/1 的  $HNO_3/H_2SO_4$  中,加热至沸腾,线型碳可以稳定存在。臭氧需 30d 才能将其完全氧化。所有的碳质材料均具有生物相容性,不会对包括人体在内的所有生物体造成伤害,其制品在废旧破损之后可转化为  $CO_2$ ,参与地表的正常循环,不产生任何残留物。因此线型碳又是一种环境友好的材料。Whittaker<sup>[36]</sup>将碳蒸汽冷凝法制得的线型碳用于制备抗反射涂层,其有硬度大,化学性稳定,折射率高,以及对金属、玻璃、聚合物、氯化钾等有很好的附着力等特点。现在线型碳最引人注目的地方是其在生物医学和制备金刚石方面的应用。

### 2.1 生物医学方面的应用

随着生物医学的发展,人们已经将聚合物等材料用于人造器官或组织的移植,例如韧带键膜、假肢、心脏、血管等。所有这些材料都要有很好的生物相容性,即它们被移植和长期与生物组织接触后不会导致严重的炎症,而炎症的严重程度与材料的种类紧密相关。在研究线型碳的性质时,发现线型碳与金刚石相比有更好的化学和生物惰性。这一性质对于生物医学来讲有

很重要的利用价值。科学家用线型碳制得了一些生物材料,其中最值得一提的是“Vitlan”和“Carbylan”。

Kudryavtsev<sup>[37]</sup>用线型碳作涂层制得了一种缝合线,并把这种缝合线称为“Vitlan”,后来出现了“Vitlan”膜。血液与“Vitlan”膜长期接触后没有 pH 和溶血性的变化<sup>[38]</sup>,证明了其生物惰性。Vitlan 被用于血管的替代材料并已进入动物实验阶段。研究发现,一年以后, Vitlan 完全与周围的组织相融合并且在 Vitlan 与肌肉细胞之间产生新的功能层<sup>[39]</sup>。

Evsyukov 等<sup>[40]</sup>用更简便的方法在低温下得到了以线型碳作涂层的缝合线或膜,并把他们称为“Carbylan”。Carbylan 用于动物软组织移植手术中后,在最初的 3d 内仅有很微弱炎症反应,并随着白血球渗入, 15d 后渗出和充血现象消失了。两个月后在移植的部位一种纤维细胞出现,它完全与周围的组织融合,成为生命组织的一部分,这一速度远远快于其它生物材料<sup>[41]</sup>。Carbylan 缝合线用于胃、肠的手术中有很好的愈合性及修复组织的功能,与手术区域没有粘附性。与聚己内酰胺纤维缝合线相比, Carbylan 缝合线没有导致溃疡和脓肿等现象<sup>[42]</sup>。Carbylan 还可用于尿道或输尿管的修复术中。尿道和输尿管由于其特殊的生理作用,它必须具有抗强酸、强碱以及不易结垢等特点,而且还要与尿道上皮有很好的相容性,过去人们一直没找到能够替换尿道的生物材料。最近, Kirpatovsky 等<sup>[43]</sup>以 Carbylan 纤维作材料给狗做了尿道或输尿管再造,一个月后,再造的输尿管或尿道完全可以提供足量的尿液输送,两个月的 X 射线衍射再次证明了其可行性。研究结果显示,用 Carbyne 纤维用于尿道或输尿管的修复术,没有炎症发生,也没有发生尿液与 Carbyne 纤维的反应,这充分证明了 Carbyne 是一种很好的替代材料。

此外,还可用线型碳制得防止细菌污染的隐形眼睛。类金刚石和线型碳涂层对塑料基质具有高附着力、化学惰性及生物相容性,且被证明不过敏,可有效防止由于微生物污染而造成的视觉上的变化。

## 2.2 在金刚石制备中的应用

线型碳和金刚石同属于碳的同素异形体,线型碳是一维结构,金刚石是立体结构,但根据 Whittaker 提供的相图,在一定条件下,线型碳可以以低于石墨的条件转变成金刚石。另一方面线型碳的分子间虽然无任何化学键而仅有范德华力作用,但在实际样品中往往有周期性的交叉连接从而导致其层状晶格排布,使其成为部分交联的三维聚合体。这也较石墨的层间结构更易转变为金刚石。现在,由线型碳转化为金刚石的研究按其实现的途径可分为两种:一种是在 $\beta$ -线型碳中加入金刚石晶种,在高温高压条件下实现转化。此反应经过两个过程,先是 $\beta$ -线型碳转变成为 $\alpha$ -线型碳晶体,紧接着在第二个阶段才转变为金刚石。Kudryavtsev 等<sup>[44]</sup>用聚偏二氟乙烯制得的 $\beta$ -线型碳在金刚石晶种存在的情况下,于 1000 ~ 5~6 GPa 成功地实现了转化。Heimann 等<sup>[45]</sup>分别用无定形的线型碳在低于 5 GPa 的条件下,用冲击波法也制得了以金刚石为主的混合物。另一种是在低温下直接由 $\beta$ -线型碳转化为金刚石。Kudryavtsev 等<sup>[46]</sup>用聚合物脱卤化氢法制得的线型碳在 350 ~ 400 °C、氩气保护的条件下得到了金刚石。Franco 等<sup>[21]</sup>用双氧水炔烃氧化缩聚法得到的线型碳也制得了类金刚石。笔者从实验证明,在温和条件下不加金刚石晶种也可实现向金刚石的转化<sup>[23]</sup>。

随着人们对线型碳研究工作的深入,线型碳的应用研究也得到了很大的发展,已经被报道



它还可能是一种超强的纤维而应用于宇航事业<sup>[47]</sup>。

### 2.3 其它方面的应用

现在使用的碳纤维其直径在微米级,而纳米到数十纳米直径的圆筒状碳纤维——纳米碳管正进入应用研究阶段。普通的纳米碳管由非晶碳、石墨等原料以电弧法、火花法、激光照射法等气相法合成。在这些方法中,生成物除纳米碳管外,还混有石墨、非晶态碳等,更重要的是此种纳米碳管相互间缠绕而形成凝聚体,作纤维用将其分散极困难。由线型碳加热或照射制备的具有 10~1000 nm 直径的线型碳纤维可在基质、粒子或多孔体上形成。西野仁等<sup>[48]</sup>用电化学还原 PTFE 制得的线型碳在 0.1~0.2Torr、800 °C 加热可得到在炭化层上形成的具有 10~240nm 直径的直线状纤维碳化合物。这种化合物可能是比目前的碳纤维强度更高、使用更方便的超强纤维材料。

## 3 展望

在过去的近半个世纪,线型碳的研究得到了很大的发展,但相比于富勒烯它又是缓慢的。这主要有两个方面的原因,一个是线型碳的制备困难,制备纯的线型碳很难,如果要制备单一构型的线型碳就更难了;另一方面,由于线型碳有很强的化学惰性,纯化、检测和表征均受到很大的限制。但是,基于现在已经被人们探知的特殊的性质和由此而得到的应用足以引起化学和材料学家的关注。更何况,正是因为尚未制得纯的线型碳,其可能的特殊性质及其诱人的应用前景又给了人们无限的想象空间。线型碳在国外已经引起了关注。国内郑轍和传秀云在对马王堆汉墓中填充的木炭、云南澄江的藻化石碳质物质及辽宁普兰店金刚石矿体内的碳质物质的研究中也发现了线型碳,同时他们用中子辐照金刚石制得了线型碳<sup>[49]</sup>。在相转移法制备线型碳方面也有进展<sup>[50]</sup>。科学的发展及现在对新材料的不断需求,线型碳的研究在新的世纪必将有更大的发展。

### 参考文献

- [1] A L Goresy, G Donnay. *Science*, 1968, 161(3839): 363~364.
- [2] A M Sladkov, Y P Kuryavtsev. *Priroda*, 1969,5: 37~44.
- [3] B Robert. *Carbon*, 1997, 35(10-11): 1669~1771.
- [4] B Avtsev. *SU*: 1804464 A3, 1993.
- [5] B V Lebedev, L Ya Tsvetkova, K B Zhogova. *Thermochimicab Acta*, 1997, 299: 127~131.
- [6] K Akagi, M Nishiguchi, H Shirakawa et al. *Synth. Met.*, 1987,17(1~3): 557~562.
- [7] J Kastner, H Kuzmany, L Kavan et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 344~353.
- [8] K S Pitzer, E J Clementi. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81(17): 4477~4485.
- [9] A S Hay. *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1969, 7: 1625~1634.
- [10] E A Rohlfing, D M Cox, A Kaldor. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81: 3322~3330.
- [11] 王世华, 陈梓云, 王 茹. *新型碳材料*, 1999, 3(14): 73~79.
- [12] A G Wittaker, G M Wolten. *Science*, 1972, 178: 54~56.
- [13] S Tanuma, A Palnichenko. *J. Mater. Res.* 1995,10: 1120~1125.
- [14] R J Lagow, J J Kampa et al. *Science*, 1995, 267: 362.
- [15] Y Kudryavtsev, P Evsyukov. *Carbon*, 1992, 30(2): 213~221.
- [16] V A Litvinova, K T Cherkinskaya, *Khim. Tverd. Topliva*, 1976, 3: 159~164.
- [17] J Kleiman, R B Heimann, D Hawken et al. *J. Appl. Phys.*, 1984, 56: 1440~1454.
- [18] K Yamada, Y Yanabe, A B Sawaoka. *Philos. Mag.*, 2000, 80(18): 1811~1828.
- [19] V V Milyavskiy, T I Borodina, A Z Zhuk et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, 2000, 13(1~4): 361~366.
- [20] H Matsuda, H Nakanishi, M Kato. *J. Polym. Sci. Lett. Ed.*, 1984, 22: 107~111.

- [21] C Franco, C Donatella. Mater. Chem. Phys., 1999, 59: 225~231.
- [22] 陈梓云, 王 茹, 王世华. 四川联合大学学报(工程科学版), 1999, 1: 42~46.
- [23] 王世华, 王 茹, 夏雨青 等. 新型碳材料, 2000, 12(15): 30~34.
- [24] 王 茹, 王世华. 新型碳材料, 2003, 18(4): 277~280.
- [25] M Kijima, Y Sakai, H Shirakawa. Chem. Lett., 1994: 2011~2014.
- [26] M Kijima, T Toyabe, H Shirakawa. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1996: 2273~2274.
- [27] A M Sladkov, B V Lokshin, V P Nepochatykh et al. Vysokomol. Soedin. Ser., 1968, 10: 1312.
- [28] I I Vointseva, N V Klimentova, G A Niazashvili. J. Polym. Mater., 1995, 29: 69~96.
- [29] A Yabe. Low-Dimensional Mater. Stru. Phy. Chem., 1995, (21): 75~91.
- [30] I A Udod, V I Shchurik, B M Bulychev et al. J. Mater. Chem., 1993, 3: 413~416.
- [31] L M Shacklette, N S Murthy, R H Baughman. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 121: 201~209.
- [32] F Saldi, M Lelaurin, D Billaud. Commun., 1990, 76: 595~599.
- [33] Y Ayumu, K Noboru, M Takeo et al. Polymers, 1999, 41: 13~19.
- [34] L Kavan, J Hlavaty, J Kastner et al. Carbon, 1995, 33: 1321.
- [35] V I Kasatochkin, V A Kargin. Thermal. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1970: 1084~1087.
- [36] A G Whittaker. USP: 4248999, 1981.
- [37] Y P Kudryavtsev. The A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, USSR Academy of Sciences, Moscow, 1987.
- [38] N B Dobrova, M B Il'ina, A B Shekhter. Alma-Ata, USSR, 1983: 128~129.
- [39] N B Dobrova, M B Il'ina, B L Tsetlin et al. Moscow, USSR, 1985: 22~23.
- [40] S E Evsyukov, Y P Kudryavtsev, Y V Korshak. Usp. Khim., 1991, 60: 764~798.
- [41] A S Grigorian, V V Panikarovskiy, T Khamraev et al. Moscow, Russia, 1992: 209~210.
- [42] A A Bondarev, V I Biryukov, Y A Grydasov. Kursh, Russia, 1996: 86.
- [43] V I Kirpatovsky, Y P Kudryavtsev, I S Mudraya et al. Moscow, Russian, 1992, 213~215.
- [44] Yu P Kudryavtsev, T G Shumilova, L A Yanulova et al. Dokl. Akad. Nauk, 2001, 376(2): 241~243.
- [45] H B Heimann, S Fujiwara, Y Kakudate et al. Carbon, 1995, 33: 859~863.
- [46] Yu P Kudryavtsev, N A Byistrova, L V Zhirona et al. Russ. Chem. Bull., 1996, 45(1): 233~235.
- [47] H B Heimann, J Kleiman, N M Salansky. Nature, 1984, 306(5939): 164~167.
- [48] 西野仁, 竹崎和弘. 日本: 特开 2000~226204.
- [49] 郑 轶, 郭延军, 冯有利 等. 新型碳材料, 2003, 18(2): 141~143.
- [50] 王 茹, 彭爱群, 王世华. 新型碳材料, 2003, 18(2): 106~109.