文章编号:1000-5773(2012)03-0351-06

C_{60}在冲击波作用下的反应研究*

张洪昌[1],彭汝芳[1],金　波[1],梁　华[1],谭碧生[1],楚士晋[2]

(1.西南科技大学材料科学与工程学院,四川绵阳　621010;
2.中国工程物理研究院,四川绵阳　621900)

摘要:采用爆轰波驱动飞片,对C_{60}样品进行冲击实验,实验产生的烟灰经甲苯萃取后,采用高效液相色谱进行成份分析。结果表明:冲击波的高温高压作用使C_{60}样品大部分分解,少部分形成高碳富勒烯、富勒烯包合物和其它碳簇产物。研究了不同冲击波作用下,C_{60}样品的压强、温度的变化及对C_{60}反应的影响,并对C_{60}的分解与聚合的作用机理进行了探讨。

关键词:冲击波飞片;高碳富勒烯;富勒烯包合物;C_{60}
中图分类号:O389;O657　　**文献标识码**:A

1　引　言

C_{60}是由60个碳原子组成的碳素多面体原子簇,是由12个五元环和20个六元环相互连成的球型笼状分子。由于独特的分子结构使得C_{60}在高温高压条件下表现出特殊的物理化学性质,如分子间的聚合、内嵌包合物的形成和晶体形态的改变等。国内外众多科研工作者先后开展了相关研究,并取得一定进展。美国科学家Saunders等[1]利用静态高温高压法实现了内嵌氦富勒烯的制备。Bashkin等[2]在实验中发现,经过高温高压的C_{60}晶体会发生由简单立方到面心立方的相变。Wågberg等[3]利用静态高温高压法研究了C_{60}的低度聚合行为。彭汝芳等[4]采用爆炸法成功实现了富勒烯包合物$He_n@C_{60}$(n=1,2)的制备。

作为一种新颖的研究高温高压条件下C_{60}物理化学行为的方法,冲击波飞片法具有反应时间短、产生的动态高温高压可控、操作简便、设备简单、成本低等优势。本工作采用动态高温高压法-冲击波飞片法对C_{60}进行冲击波加载实验,对实验前后的样品和产物进行色谱、质谱和紫外等手段表征,并探讨C_{60}经冲击波作用后生成的产物的产率及C_{60}回收率与不同强度冲击波的关系,相关工作未见有关文献报道。

2　实　验

2.1　试剂与仪器

C_{60},自制,纯度大于99%;氦气,纯度为99.99%;甲苯,分析纯,成都联合化工试剂有限公司;其它试剂均为分析纯和国产试剂。冲击波加载实验装置,自制,其中,爆炸容器材质为炮钢,外部尺寸为∅250 mm×360 mm,内腔尺寸为∅190 mm×290 mm;反应器材质为45钢,外径为∅50 mm,内腔尺寸为∅12 mm×52 mm;起爆雷管为8号工业雷管;雷管支架材质为LY12铝,内腔尺寸为∅10 mm×50 mm;主发药选用PBX-HMX,装药密度1.86 g/cm^3,药柱尺寸为∅10 mm×10 mm和∅10 mm×20 mm两

* **收稿日期**:2011-08-09;**修回日期**:2011-11-09
基金项目:国家自然科学基金(50972122);国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院NSAF联合基金(10876031);国防基础科研项目(A3120110005)
作者简介:张洪昌(1984—),男,硕士研究生,主要从事富勒烯化学研究. E-mail:zhang4ban@126.com
通讯作者:彭汝芳(1967—),女,博士,教授,主要从事富勒烯及绿色化学研究. E-mail:rfpeng2006@163.com

种;飞片材质为 45 钢,尺寸为∅10 mm×2 mm 和∅10 mm×1 mm 两种。TGL-16C 型台式高速离心机,上海安亭科学仪器厂;Brucker BIEFLUX Ⅲ型(Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight,MALDI-TOF)质谱仪,瑞士 BruckerBioSpin 公司;ElitePl230p 型高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography,HPLC),大连依利特分析仪器有限公司;UV-2102PCS 型紫外和可见光谱仪(Ultraviolet and Visible Spectroscopy,UV-Vis),美国 UNICO 公司。

2.2 C_{60}样品的冲击波加载实验

称取 400 mg C_{60}样品均匀铺撒到反应器底部,将炸药、飞片、雷管支架、雷管、反应器按图 1 进行装配,然后抽真空至真空度为 400 Pa,通入 0.6 MPa 的氦气,再将整个爆炸容器抽真空至 400 Pa,通入 0.6 MPa 氦气,静置 5 min,使 C_{60}样品吸附足量的氦分子;接通电源引爆炸药完成反应。静置10 min,待大部分烟灰沉降后打开爆炸容器,收集烟灰。按表 1 设计的实验条件重复进行 5 发实验。

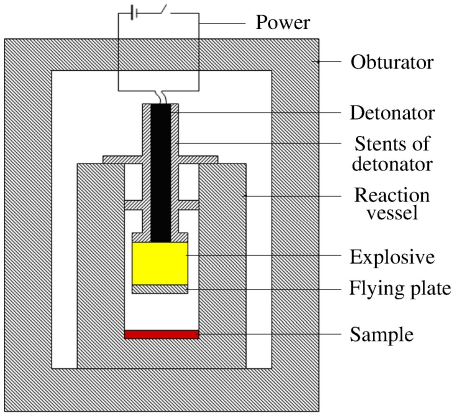


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

表 1 实验方案

Table 1 Experimental scheme

Order	Size of explosive plug/(mm×mm)	Size of flyer /(mm×mm)	Distance/(mm)	Experimental environment
1	∅10×10	∅10×2	5.0	Frozen and water
2	∅10×10	∅10×2	5.0	Helium
3	∅10×20	∅10×2	5.0	Helium
4	∅10×20	∅10×2	10.0	Helium
5	∅10×20	∅10×1	10.0	Helium

2.3 爆炸产物的处理与检测

2.3.1 烟灰的检测

用甲苯将烟灰溶解、洗涤、过滤、浓缩后转入容量瓶定容,取适量用 0.45 μm 滤膜过滤,于高效液相色谱仪上进样分析,收集不同保留时间段的馏分,同时测定相同色谱条件下 C_{60}样品的色谱图。色谱条件为:甲苯作为流动相,色谱柱选用∅4.6 mm×250 mm 的 Buckyprep 柱,流速为 1 mL/min,紫外检测器检测波长为 330 nm,进样量 20 μL。

2.3.2 产物的分离纯化

将保留时间为 17.01 min 的组分(命名为产物 1)旋干,收集一定量产品,然后用少量甲苯溶解,离心分离、沉淀,再用甲苯溶解,如此反复纯化 8 次,得到产物 1 的纯品;将 24～26 min 的馏分用高效液相色谱进行 3 次分离纯化,得到产物 2 的纯品;为提高分离效率,使用 Buckyprep-M 柱对样品中保留时间为 34 min 的组分进行 8 次纯化,得到产物 3 的纯品。对分离所得的 3 种产物进行色谱和质谱表征。

2.3.3 产物和 C_{60}量的测定

配制一系列不同浓度的产物 1 和 C_{60}的标准溶液,利用标准曲线法分别测定爆炸烟灰样品中 C_{60}和产物 1 的含量,再换算为 C_{60}的回收率和产物 1 的产率。

2.3.4 产物的紫外可见光谱检测

采用邻二氯苯将产物 1 溶解,作紫外可见光谱检测,波长扫描范围 200～900 nm,扫描步长 3 nm,吸光度常数 0～2.5。

3 结果与讨论

3.1 高效液相色谱(HPLC)分析

为探讨冲击波作用对 C_{60} 样品的影响情况,采用高效液相色谱对实验前后的样品成份进行检测。图 2 是第 1 发实验前后样品的高效液相色谱检测比较结果。从图 2 中可以看出,在冲击实验前 C_{60} 样品的高效液相色谱曲线上,只存在保留时间为 8.23 min 的 C_{60} 单一色谱峰。分析冲击波实验后烟灰样品的色谱图不难看出,除保留时间为 8.23 min 的 C_{60} 外,还出现了其它多个色谱峰,分别是富勒烯氧化物、富勒烯包合物[4]、高碳富勒烯[5]、富勒烯聚合物[6-7]和其它碳簇等,保留时间为 17.01 min 的产物 1 的色谱峰最为明显。图 3、图 4、图 5 分别是产物 1、产物 2 和产物 3 的高效液相色谱图,对应色谱保留时间分别为 17.01、25.69 和 33.93 min。

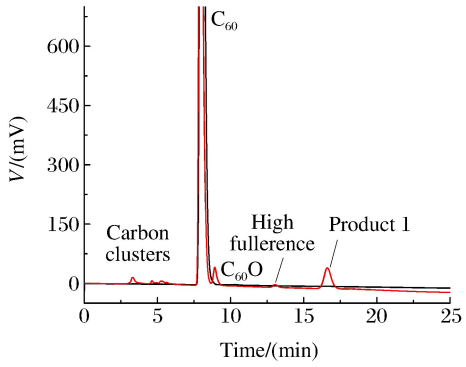


图 2 冲击前后样品的高效液相色谱图

Fig. 2 HPLC patterns of simple before and after shock

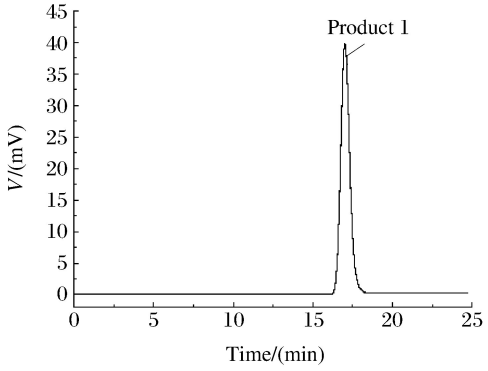


图 3 产物 1 的高效液相色谱图

Fig. 3 HPLC patterns of Product 1

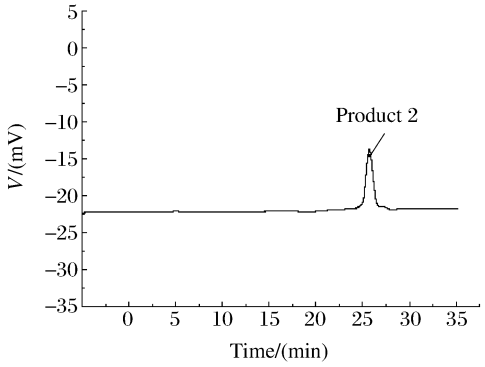


图 4 产物 2 的高效液相色谱图

Fig. 4 HPLC patterns of Product 2

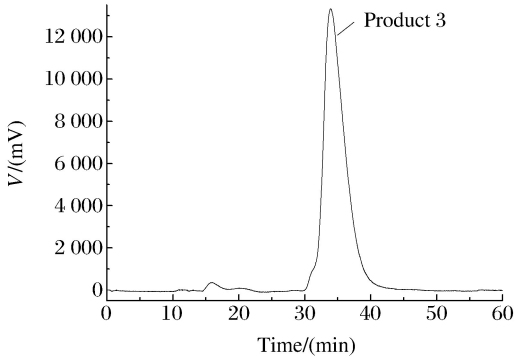
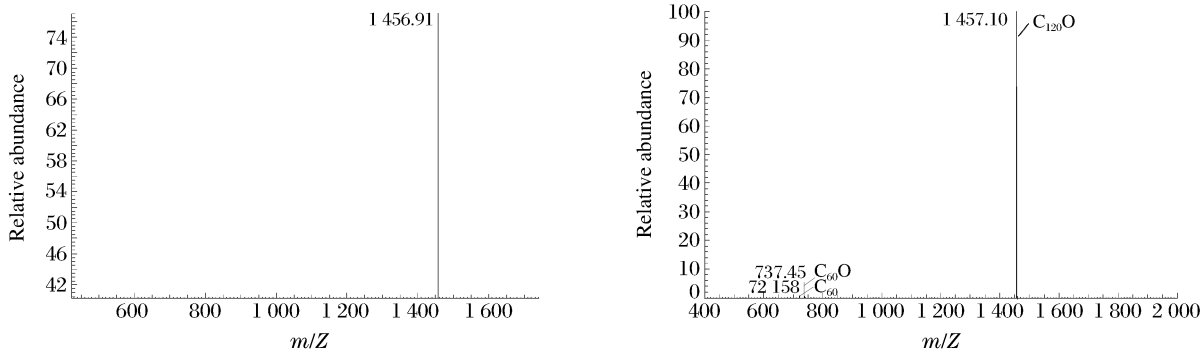


图 5 产物 3 的高效液相色谱图

Fig. 5 HPLC patterns of Product 3

3.2 质谱分析

为测定爆炸产物的分子量,进一步确定产物的组成,采用 MALDI-TOF 质谱仪对分离所得的 3 种产物进行质谱检测。图 6 为产物 1 的质谱和二级质谱,图 6(b)为图 6(a)中 m/Z 1 467.9 的二级质谱,m/Z 1 457 是 C_{60} 的聚合物($C_{120}O$)的阳离子峰,m/Z 721 是 C_{60} 的阳离子峰,m/Z 737 为 $C_{60}O$ 的阳离子峰,可见 m/Z 721 和 m/Z 737 是产物 1 的碎片峰,产物 1 为 $C_{120}O$。图 7 为产物 2 的质谱图,图中分子量为1 008的物质是高碳富勒烯 C_{84}。图 8 为产物 3 的质谱图,图中分子量为 728 的物质是富勒烯氦包合物($He_2@C_{60}$)。



(a) One stage mass spectrometer patterns (b) Two stage mass spectrometer patterns

图 6 产物 1 的 MALDI-TOF 质谱图

Fig. 6 MALDI-TOF-MS patterns of Product 1

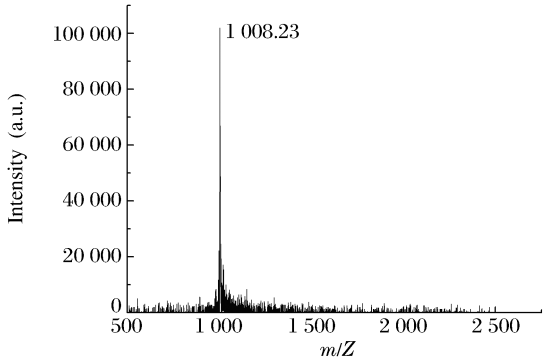


图 7 产物 2 的 MALDI-TOF 质谱图

Fig. 7 MALDI-TOF-MS patterns of Product 2

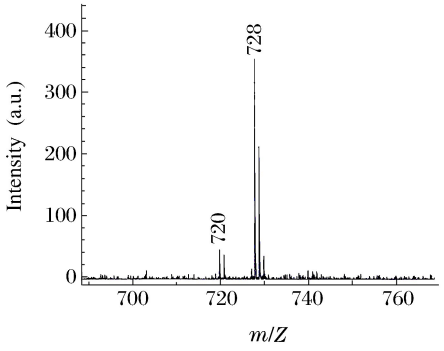


图 8 产物 3 的 MALDI-TOF 质谱图

Fig. 8 MALDI-TOF-MS patterns of Product 3

3.3 紫外和可见光谱分析

图 9 是产物 1 与 C_{60} 的紫外和可见光谱图。从图 9 中不难看出，产物 1 与 C_{60} 的紫外和可见光谱相似，二者的吸收带主要处于 200～400 nm 的近紫外区。C_{60} 的两个强吸收带分别为 284 和 335 nm，产物 1 的两个强的吸收带分别为 296 和 329 nm，与 C_{60} 相比，分别有 8 nm 的红移和 6 nm 的蓝移。红移表明产物 1 具有与 C_{60} 相似且更大的共轭结构，蓝移是产物 1 与溶剂作用较 C_{60} 更强所致。由此可见，C_{60} 在冲击波作用下，不仅会分解，而且也会发生聚合甚至产生包合物富勒烯、高碳富勒烯等反应。

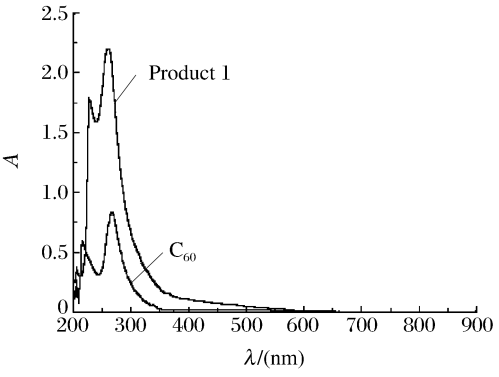


图 9 产物 1 与 C_{60} 的紫外和可见吸收光谱图

Fig. 9 UV-visible absorption spectra of Product 1 and C_{60}

3.4 冲击波强度的影响

冲击波强度决定了样品的温度与压强，而温度和压强是影响样品分解和聚合的重要因素。本实验通过控制飞片飞行距离和有效药量与飞片的质量比来控制样品中冲击波的强度，进而研究冲击波强度对样品分解和聚合的影响。参考相关文献[8-12]，根据冲击波强度与飞片飞行距离的关系，求解出实验控制参数与相应的冲击温度与压强，各参数条件下实验的计算结果见表 2。

为测定爆炸烟灰中 C_{60}和产物 1 的量，探讨 C_{60}的回收率、产物 1 的产率与冲击波强度的关系，利用标准曲线法测定爆炸烟灰样品中 C_{60}的回收率及产物 1 的产率，相关结果列于表 2 中。

表 2　不同条件下 C_{60}回收率与产物 1 的产率

Table 2　Recovery rate of C_{60} and yield of Product 1 under different conditions

Order	p/(GPa)	T/(K)	Experimental environment	Recovery rate of C_{60}/(%)	Yield of Product 1/(%)
1	9	550	Frozen and water	26.30	13.64
2	9	550	Helium	16.31	0.35
3	15	649	Helium	14.62	0.13
4	16	666	Helium	7.13	0.05
5	26	812	Helium	6.07	0.03

由表 2 可以看出，5 发实验中，C_{60}的回收率在 6.07%～26.30%范围内，产物 1 产率在 0.03%～13.64%范围内，表明在实验条件下，C_{60}大部分分解，少部分形成产物 1 等产物；当加载的冲击波强度一定时，在冰水中进行的实验 C_{60}的回收率及产物 1 产率最高，分别为 26.30%和 13.64%，这与产物 1 和 C_{60}的热稳定性有关，产物 1 在冲击波对样品作用的几微秒内形成，爆炸产生的高温环境中产物 1 和 C_{60}很容易被分解，而冰水能够迅速降低整个体系温度，从而减少了高温对产物 1 和 C_{60}的破坏，大大提高产物 1 的产率和 C_{60}的回收率；在氦气环境下，第 2 至第 5 发实验中，加载冲击波强度从 9 GPa 增至 25 GPa，C_{60}的回收率由 16.31%降至 6.07%，产物 1 产率由 0.35%降至 0.05%，C_{60}的回收率和产物 1 产率随加载冲击波强度的增加而降低，因为随着冲击波强度的增强，在冲击波作用下样品的温度和压强也随之增强，导致对 C_{60}与产物 1 的破坏作用增强，从而使 C_{60}的回收率和产物 1 产率降低；冰水介质较氦气环境产物 1 产率的增加幅度和 C_{60}的回收率增加幅度相比更为显著，表明爆炸产生的高温环境对产物 1 的破坏作用更大，产物 1 的热稳定性较 C_{60}差。

通过分析实验条件对 C_{60}产物 1 产率的影响及产物 1 的结构表征，我们认为产物 1 可能是 C_{60}的聚合物，冲击波作用下 C_{60}产生聚合的原因可能有两种。(1) 高速运动的 C_{60}相互碰撞。当高速飞行的飞片撞击 C_{60}样品时，C_{60}样品中产生一个冲击波，C_{60}的温度也随之升高，热运动加剧。当 C_{60}的动能达到或超过 C_{60}分子之间的排斥势能时，C_{60}分子间发生聚合反应，C_{60}的聚合物得以形成[13]。(2) 氦在 C_{60}之间形成射流，产生微“焊接”。C_{60}样品经玛瑙研钵研磨后用于冲击实验，所以实验样品是微米尺度的颗粒。由流体力学相关知识可知，当高速运动的氦原子或氦离子经过样品时，将在样品颗粒间的缝隙中产生“射流”，进而产生高于周围温度的“热点”，“热点”将 C_{60}“焊接”[14]。同时“热点”也会使 C_{60}分解[15]。

4　结　论

C_{60}在冲击波作用下会发生分解，形成高碳富勒烯、富勒烯包合物和聚合物等。随压强和温度的升高 C_{60}样品的分解加剧，回收率降低。聚合物的产率也随压强和温度的升高而降低。因为聚合物的热稳定性较 C_{60}更低，所以在冰水中低强度冲击波作用下对聚合物的产率提高更为有利。

References:

[1] Saunders M, Jimenez-Vazquez H A, Cross R J, et al. Stable compounds of Helium and Neon: He@C_{60} and Ne@C_{60} [J]. Science, 1993, 259: 1428-1430.

[2] Bashkint I O, Rashchupkint V I, Gurovt A F, et al. A new phase transition in the T-p diagram of C_{60} fullerite [J]. J Phys Condens Matter, 1994, 6: 7491-7498.

[3] Wågberga T, Perssona P A, Sundqvista B. Structural evolution of low-pressure polymerised C_{60} with polymerisation conditions [J]. J Phys Chem Solids, 1999, 60: 1989-1994.

[4] Peng R F, Chu S J, Huang Y M, et al. Preparation of He@C_{60} and He_2@C_{60} by an explosive method [J]. J Mater Chem, 2009, 19(22): 3602-3605.

[5] Chen Z L, Qu L, Cheng Y, et al. Synthesis of new fullerene C_{121} by neutron irradiation [J]. Nuclear Techniques, 2005, 2(28): 101-104.
陈振玲, 屈 力, 程 悦, 等. 中子照射法合成新型富勒烯 C_{121} [J]. 核技术, 2005, 2(28): 101-104.

[6] Komatsu K, Fujiwara K, Tanaka T, et al. The fullerene dimer C and related carbon allotropes [J]. Carbon, 2000, 38: 1529-1534.

[7] Ma B, Jason E R, Sun Y P. Photophysical and nonlinear absorptive optical limiting properties of [60]fullerene dimer and poly[60]fullerene polymer [J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 5999-6009.

[8] Wang G W, Zhang T H, Hao E H. Solvent-free reactions of fullerenes and N-alkylglycines with and without aldehydes under high-speed vibration milling [J]. Tetrahedron, 2003, 59: 55-60.

[9] Jing F Q. Introduction to Experimental Equation of State [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1999. (in Chinese)
经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1999.

[10] Li Q Z, Sun C W, Zhao F, et al. An approach to incorporate the detonation shock dynamics into the calculation of explosive acceleration of metals [R]. China Nuclear Science and Technology Report, 1999: 1-13.

[11] Jiang Y, Sun C W, Li P, et al. Numerical simulation of the motion of flyer driven by slab explosive initiated at centered point [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2009, 23(4): 261-265. (in Chinese)
姜 洋, 孙承纬, 李 平, 等. 点起爆炸药驱动平板飞片运动的数值模拟研究 [J]. 高压物理学报, 2009, 23(4): 261-265.

[12] Ma X J, Liu F S, Li Y L, et al. Numerical study on the viscosity of shocked Al vis small-perturbation amplitude damping profile measurement by flyer impact [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2011, 25(1): 23-28. (in Chinese)
马小娟, 刘福生, 李一磊, 等. 飞片加载产生正弦冲击波及其波阵面演化模拟 [J]. 高压物理学报, 2011, 25(1): 23-28.

[13] Ning D, Lou Q H. Polymerization of Solid C_{60} [J]. Acta Phys Sin, 2000, 49(8): 1528-1533. (in Chinese)
宁 东, 楼祺洪. 富勒烯 C_{60} 的固态聚合 [J]. 物理学报, 1998, 47(4): 632-644.

[14] Zhang W J. A discussion on the mechanism of shock-induced transformation of graphite to diamond [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(3): 217-227. (in Chinese)
张万甲. 冲击引起石墨-金刚石相转变机理的探讨 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(3): 217-227.

[15] Qiu H T, Wang Y N. Coulomb explsions for swift C_{60} ion clusters penetrating in solids [J]. Acta Phys Sin, 2000, 49(8): 1528-1533. (in Chinese)
邱华檀, 王友年. 快速 C_{60} 离子团在固体中的库仑爆炸过程 [J]. 物理学报, 2000, 49(8): 1528-1533.

Study on the Reaction of C_{60} under Shock Wave

ZHANG Hong-Chang[1], PENG Ru-Fang[1], JIN Bo[1],
LIANG Hua[1], TAN Bi-Sheng[1], CHU Shi-Jin[2]

(1. *Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*;
2. *China Academy of Engineering Physics, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: Using detonation-driven flyer, the samples of C_{60} were shock loaded. For toluene extraction, the soot was examined by high performance liquid chromatography (HPLC). The results showed that most of C_{60} was decomposed, a small part was changed into polymer, high fullerene, endohedral and other carbon cluster under shock wave high temperature high pressure. Under the shock waves of different intensity, the influence of the temperature and pressure on the decomposition and polymerization of C_{60} were studied. The destruction mechanism of C_{60} and the formation of the polymer of C_{60} were also discussed.

Key words: shock wave flyer; high fullerene; endohedral; C_{60}