

# 磁性碳纳米管负载铑催化剂 在丁腈橡胶氢化方面的应用研究

姚含波 钱家盛\* 夏茹 苗继斌 杨斌 曹明

(安徽省绿色高分子材料重点实验室安徽大学化学化工学院,合肥 230601)

**摘要** 采用水热合成法,在多壁碳纳米管(MWCNTs)表面原位生成四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米粒子,制备碳纳米管磁性载体( $\text{MWCNTs}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ ),再将铑(Rh)纳米粒子负载在该磁性载体上,形成新型磁性碳纳米管催化剂( $\text{MWCNTs}@ \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Rh}$ )。采用透射电子显微镜(TEM),X-射线粉末衍射(XRD),X射线光电子能谱(XPS)等手段表征催化剂的结构和形貌,从 TEM 可以看出碳纳米管缠绕在直径 300nm~400nm 的四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米粒子上,并且表面负载有直径小于 10nm 的 Rh 纳米粒子。采用 XRD 和 XPS 等手段也证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以及 Rh 粒子的存在。同时对该催化剂在丁腈橡胶(NBR)选择性加氢方面进行探索。在 120℃,4.0MPa,8h 条件下,得到了氢化率达到 98.17%的氢化丁腈橡胶(HNBR),该催化剂对 C=C 双键具有良好的选择性。将制备的  $\text{MWCNTs}@ \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Rh}$  催化剂与传统的 MWCNTs 负载 Rh 的催化剂( $\text{MWCNTs}@ \text{Rh}$ )进行循环使用,发现在重复 3 次之后,新型催化剂仍能达到 91.53%以上的氢化度,而传统的催化剂不到 40%。

**关键词** 丁腈橡胶,氢化,磁性碳纳米管

## Study on MWCNTs@ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Rh}$ for NBR hydrogenation

Yao Hanbo Qian Jiangsheng Xia Ru Miao Jinbin Yang Bin Cao Ming

(Anhui Province Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601)

**Abstract**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles were combined with multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs) to form  $\text{MWCNTs}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic carrier by in-situ method. Rhodium nanoparticles were loaded onto surface of magnetic carbon nanotubes to form  $\text{MWCNTs}@ \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Rh}$  magnetic carbon nanotube catalysts. The structure and morphology of the catalyst were characterized by TEM, XRD and XPS. It can be seen from TEM that the carbon nanotubes were entangled in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with diameter of 300~400nm, and the surface loaded Rh nanoparticles with diameter less than 10nm. The Rh nanoparticles and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles had a better load on the surface of the carbon nanotube. The existence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Rh particles can be demonstrated by powder X-ray diffraction(XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The hydrogenation of nitrile butadiene rubber (NBR) was used to evaluate the catalytic properties of  $\text{MWCNTs}@ \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Rh}$ . The conversion of 98.17% and good selectivity for C=C were obtained under optimum condition (120℃, 4.0MPa, 8h). In addition, the traditional catalyst loaded on carbon nanotubes directly( $\text{MWCNT}@ \text{Rh}$ ) and prepared  $\text{MWCNTs}@ \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Rh}$  catalyst were both recycled. After repeating 3 times, the hydrogenation degree of catalysts prepared still remain was 91.53%, while the hydrogenation degree of original catalyst was less than 40%.

**Key words** NBR, hydrogenation, magnetic carbon nanotube

相比于一些不饱和化合物,饱和化合物具有更好的机械性、化学性和热力学稳定性等。因此,采用催化剂将不饱和化合物通过氢化提高其饱和度以达到更高的使用价值<sup>[1-2]</sup>。将丁腈橡胶(NBR)氢化生成氢化丁腈橡胶(HNBR),得到的 HNBR 具有高饱

和度的结构、良好的耐热性能、优良的耐化学腐蚀性(对氟利昂、酸、碱等具有良好的抗耐性)、优异的耐臭氧性能和较高的抗压缩永久变形性能;同时 HNBR 还具有高强度、高撕裂性能和耐磨性能优异等特点,是综合性能极为出色的橡胶之一。

基金项目:国家自然科学基金(51273001)

作者简介:姚含波(1992-),男,硕士,研究方向为丁腈橡胶氢化催化剂研究。

联系人:钱家盛(1965-),男,博士,教授,研究方向为聚合物复合材料的结构与性能。

制备 HNBR 的工艺有乙烯丙烯腈共聚法、溶液加氢法和乳液加氢法等,但是仅仅只有溶液加氢法能够在工业上得以应用。其中,催化剂的研究进展大大制约了整个 HNBR 的发展,以三苯基膦氯化铑加氢催化剂对 NBR 加氢制备饱和 HNBR 产物。研究者们对该体系的催化剂进行了深入的研究。周淑芹等<sup>[3]</sup>研制成功新型钌(Ru)-铑(Rh)双金属单配位体加氢催化剂,该催化剂具有高活性、选择性良好和成本低等优点。周淑芹等<sup>[4]</sup>制得新型催化剂对 NBR 进行溶液均相加氢,考察其加氢活性及选择性,研究不同反应参数对 NBR 加氢反应的影响,以获得 NBR 加氢度达 98% 以上较温和的加氢工艺条件。许显贵等<sup>[5]</sup>发明一种在具有水溶性、无取代基的酚、醌、芳胺类凝胶抑制剂存在条件下,对丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳进行加氢反应,制备无凝胶的氢化丁腈共聚物的方法。Wei 等<sup>[6]</sup>将氯化铑作为催化剂对丁二烯-丙烯腈胶乳进行氢化,并得到转化率高于 95% 而不交联的聚合物。Yin 等<sup>[7]</sup>探讨三苯基膦助催化剂对氢化过程的影响。Yang 等<sup>[8]</sup>采用水溶性氯化铑催化剂氢化 NBR,以求减少有机溶剂对环境的污染。Liu 等<sup>[9]</sup>研究了不同螯合物对铑催化剂的回收。

然而,均相溶液加氢法存在催化剂与产品分离困难。一方面,贵金属残留在聚合物溶液中造成生产成本增加和资源浪费;另一方面,贵金属在加氢产品中的残存会导致 HNBR 老化速率加快,影响聚合物性能<sup>[10-12]</sup>。研发新型可回收高效催化剂一直是研究者持之以恒的目标。

本研究采用水热合成法,在多壁碳纳米管(MWCNTs)上表面原位生成四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米粒子,形成碳纳米管磁性载体( $\text{MWCNTs}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),再将 Rh 纳米粒子负载在该载体上形成新型磁性催化剂( $\text{MWCNTs}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Rh}$ ),并且将该催化剂应用于 NBR 的氢化,并采用调控循环次数、时间和压力等条件,对催化剂性能进行探究。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

MWCNTs (OB: 10 ~ 20nm, Length: 10 ~ 30 $\mu\text{m}$ ), 中科纳米有限公司; 三水氯化铑( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Rh 含量: 38.5% ~ 42.5%), 抗坏血酸, 阿拉丁有限公司; NBR (JSRN230S 型), 日本 JSR 有限公司; 三氯化铁、氮气( $\text{N}_2 > 99.99\%$ )、氢气( $\text{H}_2 > 99.99\%$ )、氮气( $\text{N}_2$ ), 国药集团化学试剂有限公司;

三水醋酸钠、乙二醇, 麦克林试剂公司; 乙醇、氯苯, 江苏强盛有限公司。

超声波清洗器(DS-5510DT 型), 上海生析超声仪器有限公司; 数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2 型), 巩义市予华仪器有限责任公司; 水热反应釜[CJ(K)-0.5 型, 威海新元化工机械有限公司]; 真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司; 液相核磁共振仪( $^1\text{H-NMR}$ , AVANCE III-400Hz 型)、X 射线光电电子能谱仪(XPS, 250Xi/ESCALAB 250Xi 型), 德国布鲁克公司; X-射线粉末衍射仪(XRD, SmartLab X 型)、透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型), 日本日立株式会社; 傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NEXUS-870 型), 美国 Nicolet Instrument 公司。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 磁性载体( $\text{MWCNTs}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的制备

称取 0.3g MWCNTs 分散于 75mL 的乙二醇中, 采用超声波清洗器(DS-5510DT 型, 上海生析超声仪器有限公司)超声分散 5h。称取 2.0g 三氯化铁和 4.2g 三水醋酸钠同时投入上述乙二醇中, 采用数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2 型, 巩义市予华仪器有限责任公司)磁力搅拌 1h。将上述溶液转移至 100mL 的水热反应釜[CJ(K)-0.5 型, 威海新元化工机械有限公司]中并在 200 $^{\circ}\text{C}$  条件下反应 8h。终止反应后冷却至室温, 采用去离子水和乙醇洗涤至中性, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)60 $^{\circ}\text{C}$  干燥 12h, 即制得磁性载体  $\text{MWCNTs}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

#### 1.2.2 磁性催化剂( $\text{MWCNTs}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Rh}$ )的制备

称取 1g  $\text{MWCNTs}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  加入 50mL 去离子水, 采用超声波清洗器(DS-5510DT 型, 上海生析超声仪器有限公司)超声分散 30min, 然后称取 10mL 含有 200mg 三水氯化铑( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )的水溶液和 0.5g 抗坏血酸加入上述溶液中, 采用数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2 型, 巩义市予华仪器有限责任公司)搅拌 2h 后, 将反应体系加热至 120 $^{\circ}\text{C}$  并保持 30min。然后冷却至室温并用去离子水洗涤, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)50 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥 12h, 即制得磁性碳纳米管催化剂( $\text{MWCNTs}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Rh}$ )。

#### 1.2.3 催化剂对 NBR 的氢化

氢化反应采用高压反应釜[CJ(K)-0.5 型, 威海新元化工机械有限公司]进行。将 3%(wt, 质量分

数,下同)的氯苯 NBR(3g NBR 放入 100g 氯苯溶液中加热溶解)溶液(300mL)和 0.25g MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 催化剂加入反应釜中,并往反应釜中加入 150mg 三苯基膦作为 Rh 纳米粒子配体。在加热之前,对反应釜中进行 N<sub>2</sub> 置换 3 次以移除多余的空气。然后将 H<sub>2</sub> 注入其中使压力达到 4.0MPa 后,将反应温度加热至 120℃ 并保持 8h。反应结束后冷却至室温,即制得 HNBR。

### 1.3 氢化度测试

依据 SHT 1762—2008 行业标准方法计算,采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NEXUS-870 型,美国 Nicolet Instrument 公司)对样品进行测试。依据 SHT 1762—2008 行业标准方法计算样品的氢化度(HD),在丙烯腈特征峰(2236cm<sup>-1</sup>),双键特征峰(970cm<sup>-1</sup>),亚甲基特征峰(723cm<sup>-1</sup>)处,分别计算出样品在上述特征峰的浓度(c)和吸光度(A)。HNBR 的氢化度计算公式见式(1)。

$$\text{氢化度} = 1 - U = 1 - \frac{c(970)}{c(970) + c(723)} \times 100\% \quad (1)$$

式中,U 为不饱和度;计量单位为 1;c 为特征峰的浓度,mg/L。

### 1.4 催化剂回收

每次氢化反应后,将 HNBR 氯苯溶液中的磁性催化剂通过磁性分离。分离出来的催化剂用氯苯洗涤 3~4 次,并采用数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2 型,巩义市予华仪器有限责任公司)于 80℃ 磁力搅拌 8h。通过磁性分离出催化剂,并将其移入丙酮溶液中浸泡 12h,采用乙醇洗涤后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)50℃ 真空干燥 12h,得物为 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh,具有较好的磁性回收效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XPS 分析

MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 的 XPS 谱图见图 1。从图可以看出,在图中 285eV 处出现了 C1s 特征峰并且是强峰,以及在 531eV 处的 O1s 宽峰,都是

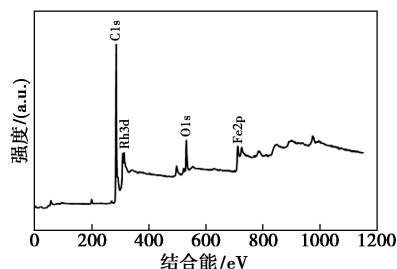


图 1 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 的 XPS 谱图

MWCNTs 的特征峰;在 713eV 处出现 Fe2p<sub>3/2</sub> 的特征峰峰以及 724eV 处出现的 Fe2p<sub>3/2</sub> 特征峰说明了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的存在<sup>[13]</sup>;在 308eV 出现了 Rh3d 的特征峰,说明三价铑离子存在于体系中。

MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 表面原子含量见表 1。从表 1 可知,MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 表面的碳原子含量占 81.00%,铁原子和铑原子的含量分别为 5.35% 和 2.12%,氧原子和氯原子含量分别为 10.4% 和 1.13%,制得的 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 的铑原子含量比参考文献[14]所制得的二氧化硅载体催化剂的铑含量为 1.22% 要高。

表 1 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 表面原子含量

| 元素名称   | C     | O     | Fe   | Rh   | Cl   |
|--------|-------|-------|------|------|------|
| 原子含量/% | 81.00 | 10.40 | 5.35 | 2.12 | 1.13 |

### 2.2 XRD 分析

MWCNTs、MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,MWCNTs 的衍射峰在 25.73° 和 43.12° 处,MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 30.1°、53.5°、57.0° 和 62.4° 处的衍射峰分别对应(220)、(422)、(551)和(440)晶面,MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 在 41.1°、47.8°、69.8° 和 84.4° 的衍射峰分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面,在 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 谱图中出现了 MWCNTs 以及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰,说明 MWCNTs 已经成功缠绕在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上;Rh 成功负载到 MWCNTs 的表面。

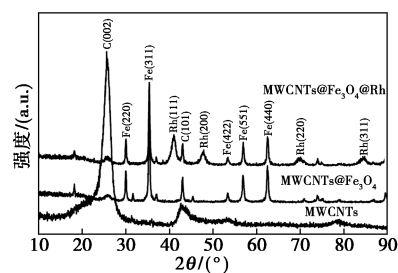
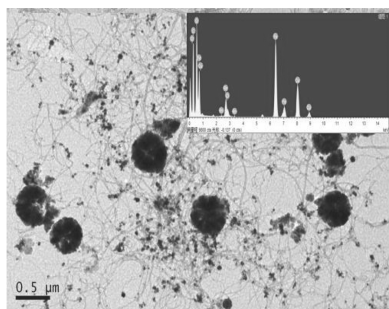


图 2 MWCNTs、MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 的 XRD 谱图

### 2.3 TEM 和 EDS 分析

MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 的 TEM 图和 EDS 谱图见图 3。从图可以看出,MWCNTs 缠绕在直径 300~400nm 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上,缠结度良好,并且表面负载了许多小于 10nm 的 Rh 纳米粒子,通过 EDS 谱图可以辅助证明其成分。

图 3 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 的 TEM 图和 EDS 谱图

## 2.4 氢化度分析

### 2.4.1 氢化时间对氢化度的影响

氢化时间对 NBR 氢化度的影响见表 2。从表 2 可知,NBR 的氢化度随着氢化时间的延长而发生变化的,在初期的氢化反应中,由于基体的主要成分是不饱和 NBR,催化剂 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 的活性中心易与不饱和双键结合发生氢化反应,NBR 的氢化度可达到 69.32%,随着氢化时间的延长,虽然氢化度呈逐步增长态势,但氢化速率呈逐渐降低态势,在氢化 8h 条件下,HNBR 的氢化度最高达到 98.17%,在 6~12h 的氢化时间段,氢化度仅提高了 4%,这是由于体系中不饱和双键数量减少,体系的氢化速率降低。研究结果表明,在氢化时间为 10h 条件下,NBR 的氢化效果最好。

表 2 氢化时间对 NBR 氢化度的影响

| 氢化时间/h | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    | 12    |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 氢化度/%  | 69.32 | 80.63 | 94.26 | 98.17 | 98.25 | 98.54 |

### 2.4.2 压力对氢化度的影响

压力对 NBR 氢化度的影响见表 3。从表 3 可知,压力从 1MPa 提升到 4MPa 时 NBR 的氢化度从 68.85% 提高到 98.17%,这是因随着压力的提升,体系中所含的氢气分子的数量也得以提升,增加了氢气分子与不饱和双键及 Rh 纳米粒子的碰撞概率。研究结果表明,在压力为 4MPa 条件下,NBR 的氢化效果最好。

表 3 压力对 NBR 氢化度的影响

| 压力/MPa | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 氢化度/%  | 68.85 | 83.38 | 87.56 | 98.17 | 98.25 |

### 2.4.3 温度对氢化度的影响

温度对 NBR 氢化度的影响见表 4。从表 4 可知,温度对 NBR 氢化度的影响很大,在升高氢化温度条件下,NBR 的分子能量升高,非活化分子吸收能量转化为活化分子,使得活化分子百分数提高,有

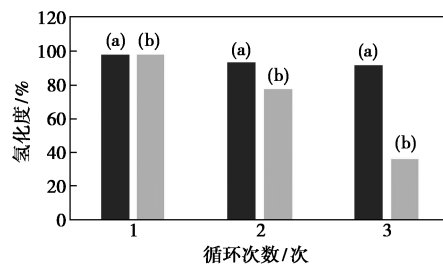
效碰撞频率提高,故反应速率增大,在氢化温度为 60℃ 条件下,NBR 的氢化度达到 68.03%,随着温度的上升氢化度不断提高,在温度为 120℃ 条件下,NBR 的氢化度达到 98.17%,然而氢化温度升高至 140℃ 条件下,氢化度下降至 98.11%,所以再升高温度对 NBR 的氢化度影响不大。研究结果表明,在 120℃ 条件下,NBR 的氢化效果最好。

表 4 氢化温度对 NBR 氢化度的影响

| 氢化温度/℃ | 60    | 80    | 100   | 120   | 140   |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 氢化度/%  | 68.03 | 75.21 | 91.23 | 98.17 | 98.11 |

## 2.5 催化剂循环应用分析

MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 和 MWCNTs@Rh 在不同循环次数的催化效率对比见图 4。从图可以看出,在第一次氢化中 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 催化剂的氢化度达到了 98.17%,传统 MWCNTs@Rh 催化剂可实现同样的氢化度;在第二次氢化中 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 催化剂的氢化度达到了 93.32%,而传统的 MWCNTs@Rh 催化剂的氢化度仅为 77.52%;在第三次氢化中 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 催化剂的氢化度为 91.53%,传统的 MWCNTs@Rh 催化剂的氢化度仅为 36.41%。研究结果表明,MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 催化剂在循环应用次数上明显优于 MWCNTs@Rh 传统催化剂。

图 4 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 和 MWCNTs@Rh 在不同循环次数的催化效率对比图  
(a;MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh;b;MWCNTs@Rh)

## 2.6 <sup>1</sup>H-NMR 分析

采用 <sup>1</sup>H-NMR 对氢化前后 NBR 和 HNBR(氢化度为 98.25%)催化剂对双键的选择性进行研究,NBR 和 HNBR 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图见图 5。从图可以看出,NBR 谱图中 4.9~5.6×10<sup>-6</sup> 是烯烃的双键峰,其中 5.3~5.6×10<sup>-6</sup> 是 NBR 主链中的双键峰,4.9~5.1×10<sup>-6</sup> 是支链的双键峰,2.5×10<sup>-6</sup> 处是 C≡N 峰;在 HNBR 谱图中,4.9~5.6×10<sup>-6</sup> 的烯烃双键峰在图中消失,1.0~3.0×10<sup>-6</sup> 的峰是由于

C=C 双键被氢化而向高场转移所得,并且  $2.5 \times 10^{-6}$  处的 C≡N 峰并未消失,说明 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 催化剂对双键具有良好的选择性。

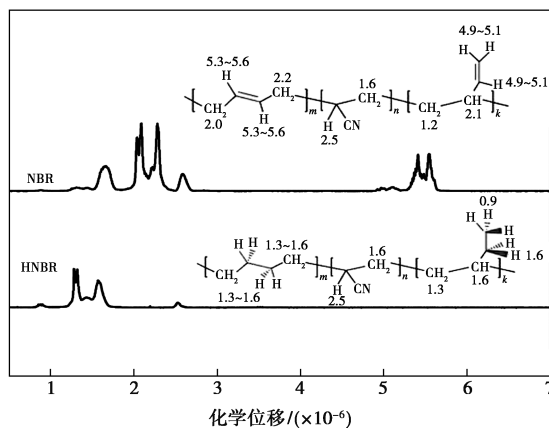


图 5 NBR 和 HNBR 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图

## 2.7 FT-IR 分析

NBR 和 HNBR 的 FT-IR 谱图见图 6,从图可以看出,加氢前 NBR 的主要特征峰为  $2237\text{cm}^{-1}$  处的—CN 峰,  $969\text{cm}^{-1}$  处的 1,4-双键结构特征峰和  $919\text{cm}^{-1}$  处的 1,2-双键结构特征峰;加氢后 HNBR 的  $2237\text{cm}^{-1}$  处的—CN 特征峰没有消失,也没有出现氨基特征峰,说明此加氢体系不对—CN 进行还原,  $969\text{cm}^{-1}$  处和  $919\text{cm}^{-1}$  处的双键特征峰随着 HD 的增加而逐渐下降或消失,说明 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh 催化剂对双键具有良好的选择性。

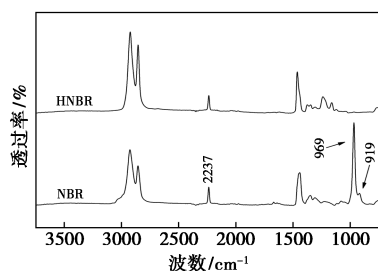


图 6 NBR 和 HNBR 的 FT-IR 谱图

## 3 结论

采用原位聚合的方式制得具有磁性的负载催化剂 MWCNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Rh, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子和 Rh 纳米粒子成功负载于 MWCNTs 表面。采用改变氢化条件对 NBR 进行研究,得出了最佳的氢化条件:温度  $120^\circ\text{C}$ , 压力  $4.0\text{MPa}$ , 反应  $8\text{h}$ , 制得氢化度为  $98.17\%$  的 HNBR。将该催化剂与传统 MWCNTs@Rh 催化剂进行重复使用,3 次循环后,制备的催化剂仍然具有良好的催化效果,氢化度仍可达到  $91.53\%$ ,而传统 MWCNTs@Rh 催化剂的催化效果大幅度降低。

## 参考文献

- [1] Han K Y, Zuo H R, Zhu Z W, et al. High performance of palladium nanoparticles supported on carbon nanotubes for the hydrogenation of commercial polystyrene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(50): 17750-17759.
- [2] Maheshwari S, Michael Tsapatsis A, Bates F S. Synthesis and thermodynamic properties of poly(cyclohexylethylene-b-dimethylsiloxane-b-cyclohexylethylene) [J]. Macromolecules, 2007, 40(18): 6638-6646.
- [3] 周淑芹, 姚明, 徐瑞清, 等. 铑钉双金属双配体催化剂制备氢化丁腈橡胶[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2002, 29(4): 17-19.
- [4] 周淑芹, 姚明, 岳冬梅, 等. 一种新型催化剂制备氢化丁腈橡胶的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 69-72.
- [5] 许贵显, 周淑芹, 岳冬梅, 等. 加氢催化剂, 其制法及在不饱和共聚物加氢中的应用: 中国, CN1263111[P]. 2000-08-16.
- [6] Wei Z, Wu J, Pan Q, et al. Direct catalytic hydrogenation of an acrylonitrile-butadiene rubber latex using wilkinson's catalyst [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2010, 26(23): 1768-1772.
- [7] Yin L, Wei Z, Pan Q, et al. Hydrogenation of acrylonitrile-butadiene rubber latex using in situ synthesized RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, catalyst[J]. Applied Catalysis A General, 2013, 457(16): 62-68.
- [8] Yang L, Pan Q, Rempel G L. Development of a green separation technique for recovery of wilkinson's catalysts from bulk hydrogenated nitrile butadiene rubber[J]. Catalysis Today, 2013, 207(207): 153-161.
- [9] Liu Y, Kim H, Pan Q, et al. Hydrogenation of acrylonitrile-butadiene copolymer latex using water-soluble rhodium catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(10): 2689-2698.
- [10] Yang L, Wang H, Rempel G L, et al. Recovery of wilkinson's catalyst from hydrogenated nitrile butadiene rubber latex nanoparticles[J]. Topics in Catalysis, 2014, 57(17/20): 1558-1563.
- [11] Piya-Areetham P, Prasassarakich P, Rempel G L. Organic solvent-free hydrogenation of natural rubber latex and synthetic polyisoprene emulsion catalyzed by water-soluble rhodium complexes[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2013, 372(3): 151-159.
- [12] Horikoshi R, Kobayashi Y, Kageyama H. Illustrating catalysis with interlocking building blocks: a ruthenium carbene complex for olefin metathesis reactions[J]. J Chem Educ, 2014, 91(2): 255-258.
- [13] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup>, ions in oxide materials[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [14] Cao P, Ni Y, Zou R, et al. Enhanced catalytic properties of rhodium nanoparticles deposited on chemically modified SiO<sub>2</sub> for hydrogenation of nitrile butadiene rubber[J]. Rsc Advances, 2014, 5(5): 3417-3424.

收稿日期: 2018-02-25

修稿日期: 2019-03-19