

氧化石墨烯修饰的碳纳米管负载 Ni-Pd 双金属催化聚苯乙烯加氢反应研究

石 优¹, 刘 平¹, 钱俊峰¹, 刘振宇², 孙中华¹, 何明阳^{1*}

(1. 江苏省绿色催化材料与重点技术重点实验室, 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213100;
2. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000)

摘要:聚苯乙烯(PS)性脆、玻璃化温度不高、抗冲击性不足等缺陷限制了其应用领域。通过苯环加氢可以有效改善 PS 的性能缺陷,通过氧化石墨烯(GO)修饰的碳纳米管(CNT)负载 Ni-Pd 双金属制备加氢催化剂可以用于 PS 的加氢反应。结果表明,GO 修饰的 CNT 作载体的 Ni-Pd 双金属催化剂具有较高的催化活性和稳定性;在催化剂质量分数为 7.5%、反应温度为 153°C、反应压力为 5.4 MPa、反应时间为 6.2 h 的条件下,PS 转化率大于 99%,加氢产物的链长保留率达 90%。加氢产物的力学性能、玻璃化温度得到显著提升,且密度和吸水率更低。

关键词:聚苯乙烯;催化加氢;聚环己烷基乙烯;石墨烯;碳纳米管;Pd

中图分类号:TQ320.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)10-0144-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.027

Hydrogenation of polystyrene over Ni-Pd bimetallic catalyst supported by graphene oxide modified carbon nanotubes

SHI You¹, LIU Ping¹, QIAN Jun-feng¹, LIU Zhen-yu², SUN Zhong-hua¹, HE Ming-yang^{1*}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou 213100, China; 2. Sinopec Maoming Petrochemical Company, Maoming 525000, China)

Abstract: Polystyrene (PS) has shortcomings such as brittleness, low glass transition temperature, and insufficient impact resistance, which limit its application areas. The hydrogenation of benzene ring in PS can effectively improve its performance. A hydrogenation catalyst for PS hydrogenation reaction can be prepared through loading Ni-Pd bimetallic materials on graphene oxide (GO) modified carbon nanotubes (CNTs). Results indicate that GO modified CNTs loaded Ni-Pd bimetallic catalyst exhibits high catalytic activity and stability. Under the reaction conditions that mass fraction of catalyst is 7.5%, reaction temperature is 153°C, reaction pressure is 5.4 MPa, and the reaction lasts for 6.2 h, the conversion of PS exceeds 99%, and the chain length retention rate of the hydrogenated PS reaches 90%. The hydrogenated PS has an improved mechanical property, a higher glass transition temperature, lower density and lower water absorption rate.

Key words: polystyrene; catalytic hydrogenation; polycyclohexyl ethylene; graphene; carbon nanotubes; Pd

聚苯乙烯(PS)是五大通用塑料之一^[1],由苯乙烯单体聚合而成,由于具有透明度高、耐腐蚀性强、绝缘性好、易加工成型而应用广泛^[2]。

PS 因大分子链段中苯环的空间位阻极大地影响链段的内旋转力与柔顺程度^[1],使其性脆、玻璃化温度不高、耐候性差、抗冲击性不足,限制了 PS 在高端产品中的应用^[3]。将 PS 分子中的苯环加氢为环己烷即可提高其玻璃化温度、力学强度和耐候性能等,有望应用于光学材料、电子通讯、航空航天等领域^[4]。

PS 加氢制备聚环己烷基乙烯(PCHE)的关键在于催化剂的开发,不同载体(包括 Al₂O₃^[5]、

SiO₂^[6]、AC^[7]、CNT^[8]、BaSO₄^[9]等)负载的 Pd 催化剂被广泛研究。结果显示,PS 大分子无法进入载体孔道,加氢反应主要在催化剂外表面进行。因此,拥有较大外表面积载体和较高分散度活性金属的催化剂是获得 PS 加氢高催化活性的关键。CNT 由于具有较大的外表面积、稳定的物化性质,在 PS 加氢中具有潜在的应用前景。前期研究中用 Ni 修饰 Pd/CNT 可以提高 Pd 的分散度,从而提高催化剂的活性,降低反应条件,减少 PS 加氢过程中的断链^[10]。

笔者进一步对 Ni-Pd/CNT 催化剂进行改性以获得更高的 PS 加氢活性,并减少催化剂用量。详细考察了氧化石墨烯(GO)改性的 Ni-Pd/CNT 催化

收稿日期:2024-01-23;修回日期:2024-07-30

基金项目:江苏省高等学校科学研究重大项目(23KJA530001)

作者简介:石优(1998-),男,硕士生,研究方向为工业催化,shiyu2023@163.com;何明阳(1962-),男,博士,教授,研究方向为聚合物离子交换催化材料,通讯联系人,hmy@cczu.edu.cn。

PS 加氢的反应性能及不同加氢产物的性质^[11]。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用改性 Hummers 法制备氧化石墨,参见文献[12]。将氧化石墨分散于去离子水中超声后得到 GO 悬浮液。

Ni-Pd/GO-CNT 催化剂的制备:称取一定量的 CNT,加入少量乙醇与一定量去离子水,超声分散 1 h。加入一定量的 GO 悬浮液,连续超声 3 h,使 GO 和 CNT 充分混合成为稳定的悬浮液。静置、抽滤、烘干得到 GO 修饰的 CNT(GO-CNT)。称取一定量 PdCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 置于 5.4 g 去离子水中,缓慢滴加少许 HCl 辅助溶解。然后加入 1 g GO-CNT 粉末,搅拌均匀,在室温下晾干后于 105℃ 烘箱内干燥过夜,再于 400℃ 下焙烧 4 h。将得到的样品置于管式炉内,通入 N₂,350℃ 下处理 2 h 得到催化剂 Ni-Pd/GO-CNT。

1.2 催化剂的表征

利用日本 Rigaku D/max 2500 型 X-射线粉末衍射仪对样品进行 XRD 测试。利用美国麦克仪器 ASAP 2460 孔径分析仪进行 N₂-吸脱附测试。利用 LabRAM HR EvoLution 拉曼光谱仪进行拉曼光谱分析。利用日本电子株式会社 JEM-1400plus 透射电子显微镜进行 TEM 分析。利用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 分析。

1.3 PS 加氢反应测试

在高压反应釜中加入一定量的 PS、溶剂、催化剂,用氮气置换 3 次后充入氢气,待压力和温度升至设定值后开始计时。反应结束后离心分离回收催化剂,然后向溶液中加入过量乙醇至胶液变白,析出的产物在 60℃ 烘箱中干燥。PS 的加氢转化率通过紫外-可见分光光度计测定产物中的苯环含量获得。加氢产物的分子质量通过凝胶渗透色谱测定,对比加氢前后原料与产物的分子质量,计算加氢产品的链长保留率。

1.4 PS 加氢产物性能测试

力学性能测试:参照 GB/T 1040—2006 中所述的方法,使用深圳市凯强利仪器有限公司生产的 WDT Series 万能试验机进行拉伸性能测试。参照 GB/T 1843—2008 中的述的方法,使用德国 Zwick 公司生产的 HIT 系列 5.5P 型摆锤式冲击机进行测试。

热学性能测试:利用德国耐驰仪器公司生产的 DSC200F3 型差示扫描量热仪对试样进行测试。

吸水性测试:参照 GB/T 1034—2008 中所述的方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

氧化石墨的 XRD 谱图、拉曼谱图、XPS 谱图如图 1 所示。

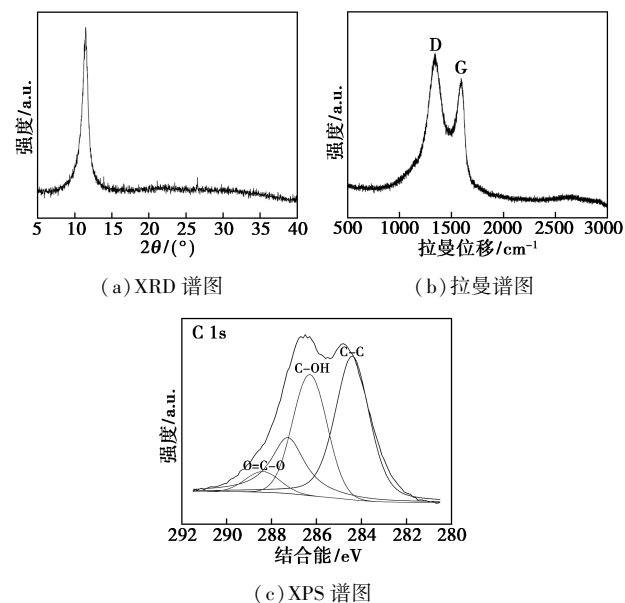
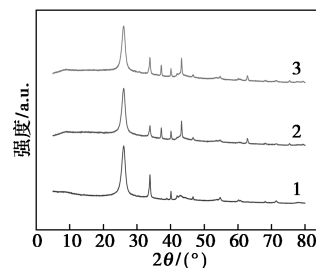


图 1 氧化石墨的 XRD 谱图、拉曼谱图、XPS 谱图

从图 1(a)中可以看出,在 $2\theta = 11.4^\circ$ 出现的衍射峰对应氧化石墨的(001)晶面,通过 Bragg 方程计算得到氧化石墨的层间距为 0.75 nm,说明天然石墨被有效氧化^[13]。从图 1(b)中可以看出,GO 在 1357 cm^{-1} 和 1592 cm^{-1} 处出现 2 个特征峰,分别对应缺陷和无序 sp^3 杂化的碳原子振动引起的 D 峰和 sp^2 杂化的碳原子振动引起的 G 峰。从图 1(c)中可以看出,XPS C 1s 谱图可以分成 4 个峰,分别对应 C—C、C—OH、C—O—C 和 O=C—O,显示 GO 含有丰富的含氧基团。

Pd/CNT、Ni-Pd/CNT 和 Ni-Pd/GO-CNT 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—Pd/CNT;2—Ni-Pd/CNT;3—Ni-Pd/GO-CNT

图 2 不同催化剂 XRD 谱图

从图 2 中可以看出, Pd/CNT、Ni-Pd/CNT 和 Ni-Pd/GO-CNT 催化剂均在 26.5° 处出现明显的宽峰, 对应 CNT 的石墨 (002) 衍射峰。 2θ 在 34.0° 处的衍射峰为 PdO 的 (101) 晶面, 在 40.0° 、 46.5° 、 67.9° 处出现的峰对应单质 Pd 的特征峰, 在 37.2° 、 43.3° 和 62.9° 的衍射峰对应 Ni 的特征峰。结果表明, GO 和 Ni 的引入使得 Pd 的衍射峰显著降低, 说明 Pd 的分散度提高、粒径减小。

不同 GO 掺入量催化剂的比表面积如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 随着 GO 掺入量的增加, 比表面积持续增加, 这是片状 GO 对比表面积的贡献。

表 1 不同 GO 掺入量催化剂的比表面积

GO/CNT 质量比	1	2	3	4	5
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	125	138	152	155	165

Pd/CNT、Ni-Pd/CNT 和 Ni-Pd/GO-CNT 催化剂的 TEM 图如图 3 所示。

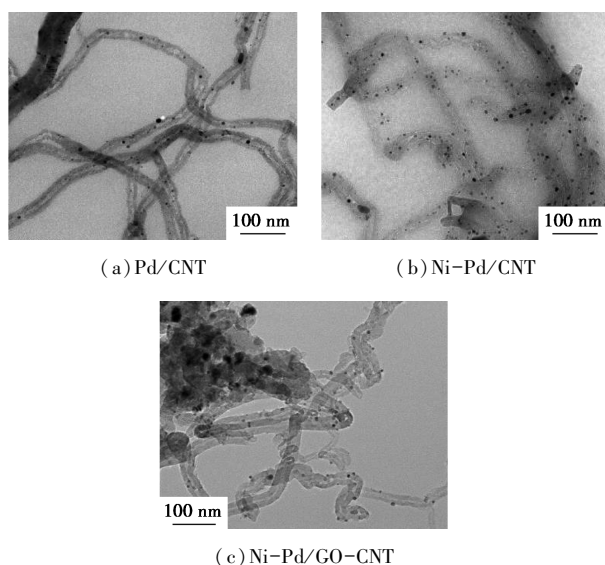


图 3 不同催化剂的 TEM 图

从图 3 中可以看出, Pd 较好地分散在 CNT 载体上。掺杂 Ni 后, Pd 粒子在 CNT 外表面分散得更均匀^[10]。GO 修饰后, Pd 粒子优先吸附在 GO 片层上, 少量以高分散状态负载在 CNT 上。GO 上丰富的含氧基团和缺陷位对金属具有强的吸附作用。虽然 GO 片层上的金属粒径较大, 但其 XRD 结果表明 Pd 衍射峰依然很低, 说明较大的颗粒不是单一的 Pd 粒子的团聚, 而是 Ni 与 Pd 的合金或多个小晶粒堆积的结果。

Ni-Pd/GO-CNT 的 Pd 3d 和 Ni 2p XPS 谱图如图 4 所示。

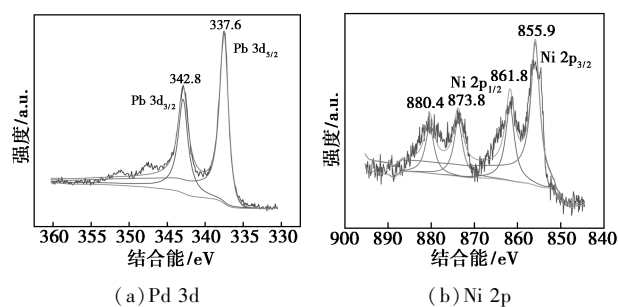


图 4 Ni-Pd/GO-CNT 的 Pd 3d 和 Ni 2p XPS 谱图

从图 4 中可以看出, Pd 的结合能在 337.6 eV ($\text{Pd } 3d_{5/2}$) 和 342.8 eV ($\text{Pd } 3d_{3/2}$) 的峰对应 Pd^{2+} , Ni 的结合能在 855.9 eV ($\text{Ni } 2p_{3/2}$) 和 873.8 eV ($\text{Ni } 2p_{1/2}$) 的峰对应 Ni^{2+} 。与 Ni-Pd/CNT 的 XPS 谱图 ($\text{Pd } 3d_{5/2}$ 结合能在 336.3 eV 、 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 结合能在 356.1 eV) 相比可知^[10], Pd 和 Ni 的特征峰位置都有所偏移, 说明 GO 与 Pd 和 Ni 之间存在较强的作用力。

2.2 催化性能

2.2.1 催化剂加氢性能对比

PS 原料的数均分子质量为 $12.2 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 不同催化剂的 PS 加氢性能如表 2 所示。

表 2 不同催化剂的 PS 加氢性能对比

催化剂	PS 转化率/ %	PCHE 数均分子质量/ ($\times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PCHE 链长 保留/%
Pd/CNT	85.1	9.3	76.2
Ni-Pd/CNT	86.8	11.2	91.8
Ni-Pd/GO-CNT	99.2	10.9	89.3

注: 反应条件: PS 质量为 1 g , 催化剂质量为 0.1 g , 环己烷用量为 50 mL , 反应压力为 6 MPa , 反应温度为 160°C , 反应时间为 6 h , 转速为 400 r/min 。

从表 2 中可以看出, 在催化剂质量分数为 10%、反应温度为 160°C 、反应压力为 6 MPa 、反应时间为 6 h 的反应条件下, Pd/CNT 上 PS 转化率为 85.1%, 链长保留率为 76.2%。Ni 的引入使催化剂活性略有增加, 但产物的链长保留率有了大幅度提升, 达到 91.8%。GO 修饰的 Ni-Pd/CNT 大幅度加速了 PS 的加氢反应, 转化率从 86.8% 提高到 99.2%, 且保持较高的链长保留率 89.3%, 加氢产物 PCHE 的数均分子质量为 $10.9 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 。催化活性的提高得益于 GO 的掺入提高了 Pd 纳米粒子的分散, 同时 GO 表面存在的缺陷位较多, 进一步强化了催化剂的吸氢与储氢能力, 使得 Ni-Pd/GO-CNT 表现出优异的催化加氢活性。

2.2.2 GO 掺入量的影响

不同 GO/CNT 质量比的 Ni-Pd/GO-CNT 催化

PS 加氢性能如表 3 所示。从表 3 中可以看出,随着 GO 掺入量的增加,PS 转化率先升后降。当 GO/CNT 质量比为 1% 时, Ni-Pd/GO-CNT 催化剂上 PS 的转化率为 97.3%, 相对于 Ni-Pd/CNT 催化剂的活性(86.8%)有较大提升。当 GO/CNT 质量比为 2% 和 3% 时, PS 转化率均超过了 99%。但是继续增加 GO/CNT 质量比到 4% 和 5%, PS 转化率又有所下降。GO/CNT 质量比为 2% 时被认为是 GO 较适宜的掺入量, 此时 PCHE 链长保留率最高。

表 3 不同 GO/CNT 质量比的 Ni-Pd/GO-CNT 催化 PS 加氢性能

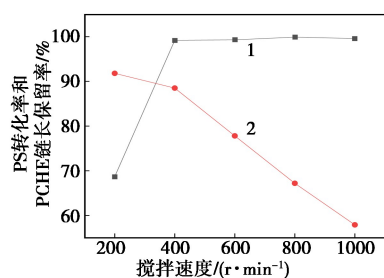
GO/CNT 质量比	PS 转化率/%	PCHE 分子量数均/ ($\times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PCHE 链长保留率/%
1	97.3	9.8	80.3
2	99.2	10.9	89.3
3	99.6	9.7	79.5
4	94.3	10.0	81.9
5	95.1	10.6	86.9

注:反应条件:PS 质量为 1 g, 催化剂质量为 0.1 g, 环己烷用量为 50 mL, 反应压力为 6 MPa, 反应温度为 160℃, 反应时间为 6 h, 转速为 400 r/min。

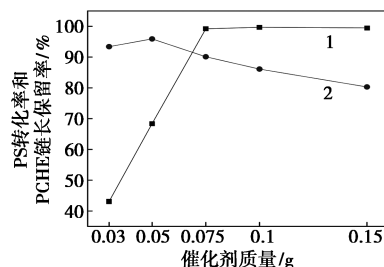
2.2.3 加氢反应条件的影响

(1) 搅拌速度和催化剂质量的影响

搅拌速度和催化剂质量对 Ni-Pd/GO-CNT 催化 PS 加氢性能的影响如图 5 所示。



(a) 搅拌速度



(b) 催化剂的质量

1—PS 加氢转化率; 2—PCHE 链长保留率

图 5 搅拌速度和催化剂质量对 Ni-Pd/GO-CNT 催化 PS 加氢性能的影响

注:反应条件:PS 质量为 1 g, 环己烷用量为 50 mL, 反应压力为 6 MPa, 反应温度为 160℃, 反应时间为 6 h。

由图 5 可知,在搅拌速度为 200 r/min 时, PS 转化率仅为 68.7%, PCHE 的链长保留率为 91.8%; 当搅拌速度提高到 400 r/min, PS 的转化率快速提升到 99.2%, PCHE 的链长保留率略下降至 88.5%; 继续增加搅拌速度, PS 的转化率基本维持在 99%, 但 PCHE 分子却持续快速断链, 在 1 000 r/min 时已不足 60%。这是因为在较低的搅拌速度下, PS 大分子在溶液中的扩散阻力较大, 影响反应的进行。当搅拌速度达到 400 r/min 时, 外扩散的影响已基本消除, 但过高的搅拌速度会造成大分子断链严重。

在较低催化剂质量时, 随着催化剂质量的增加, PS 转化率快速上升, 当催化剂质量达到 0.075 g 及以上时, PS 转化率维持在 99% 以上。但是催化剂质量的增加会使 PCHE 分子的链长保留率降低, 这是因为较多的反应活性位会加速产物分子的进一步裂化。

(2) 曲面响应法筛选温度、压力及时间

基于前期 PS 加氢反应单因素实验数据, 以 PS 转化率为响应值, 以反应温度(A)、反应压力(B)和反应时间(C)为影响因素, 采用 Design-Expert 12 中 BBD 实验设计对 PS 加氢工艺的条件进行优化分析, 如表 4 所示, 影响因素编码及水平确定值如表 5 所示, 实验设计为 3 因素 3 水平共计 17 组实验。

表 4 Box-Behnken Design 的因素编码及水平

考查因素	等级		
	-1	0	1
反应温度(A)/℃	130	150	170
反应压力(B)/MPa	4	5	6
反应时间(C)/h	3	5	7

表 5 Box-Behnken 实验设计及结果

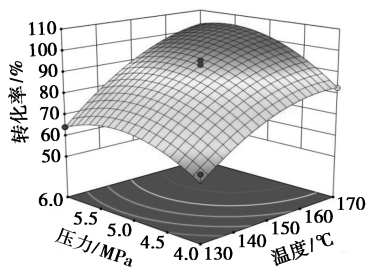
A/℃	B/MPa	C/h	Y/%	A/℃	B/MPa	C/h	Y/%
130	5	3	55.7	150	4	3	65.8
130	5	7	64.6	150	6	7	99.5
150	4	7	69.8	170	5	7	98.8
150	5	5	93.5	130	6	5	64.2
150	6	3	71.5	170	5	3	95.3
150	5	5	95.6	130	4	5	60.3
150	5	5	90.1	150	5	5	91.1
170	4	5	82.8	150	5	5	95.5
170	6	5	99.1				

对实验结果进行多元回归拟合, 建立了温度、压力、时间与 PS 转化率之间的曲面响应回归模型:

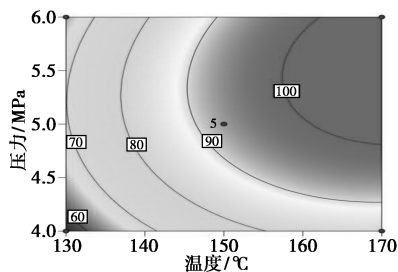
$$Y = 93.16 + 16.44A + 69.5B + 5.55C + 3.1AB - 1.35AC + 6BC - 7.31A^2 - 9.26B^2 - 7.25C^2$$

采用 design-expert 12 对模型进行方差分析。结果响应曲面回归模型 F 值为 22.21, 且 P 值仅为 0.000 2, 说明该模型具有较高的可靠性。该模型的失拟值为 110.52, 其对应的 P 值为 0.060 3, 大于检验水平 0.05, 表明该模型不存在失拟因素, 因此该回归方程具有较高可靠度与预测性。在诸多的因素交互中, 相比于因素 B 与 C , A 的 P 值小于 0.000 1, 表明反应温度对 PS 转化率的影响较为显著。

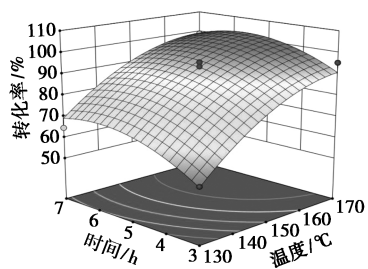
各影响因素的响应曲面分布及等高线图如图 6 所示。从图 6(a)、图 6(c) 中可以看出, 两图的响应曲面坡度较陡, 沿着反应温度方向呈现出瀑布形, 有较大的变化幅度, 说明反应温度与反应压力交互作用、反应温度和反应时间交互作用对 PS 转化率的



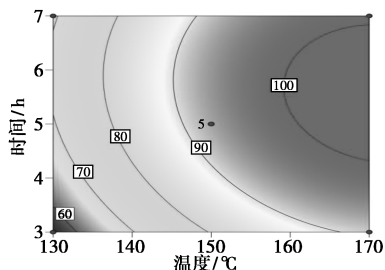
(a) 温度与压力的响应曲面图



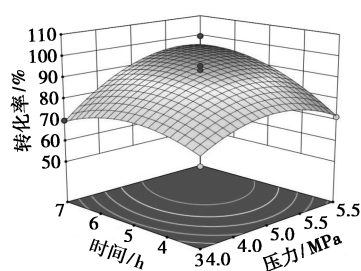
(b) 温度与压力的等高线图



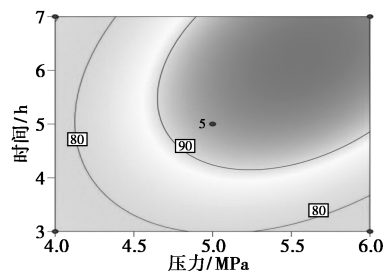
(c) 温度与时间的响应曲面图



(d) 温度与时间的等高线图



(e) 压力与时间的响应曲面图



(f) 压力与时间的等高线图

图 6 各影响因素的响应曲面分布及等高线图

影响显著。由图 6(e) 中可以看出, 反应时间与反应压力的 3D 曲面响应图坡度较缓、落差较小; 从图 6(f) 中可以看出, 等高线较稀疏, 说明该交互作用对 PS 加氢转化率的影响不显著。

分别对响应曲面回归方程中的各变量 (A 、 B 、 C) 求偏导, 确定出相应的 PS 加氢最优工艺条件为: 反应压力为 5.4 MPa、反应温度为 153 °C、反应时间为 6.2 h。在此优化条件下计算得到的 PS 转化率为 99%。在该反应条件下进行了 3 组平行实验, PS 转化率均达到 99% 以上, 加氢产物 PCHE 的链长保留率均为 90% 左右, 与模型的预测值一致, 表明该响应曲面回归模型对 PS 加氢工艺的优化设计是合理、可靠的。

2.2.4 催化剂复用性能

Ni-Pd/GO-CNT 催化剂复用性能如表 6 所示。

表 6 Ni-Pd/GO-CNT 催化剂复用性能考察

复用次数	1	2	3	4	5
PS 转化率/%	99.6	98.1	96.4	93.6	92.5
复用次数	6	7	8	9	10
PS 转化率/%	91.9	91.4	90.8	90.4	90.1

注: PS 质量为 1 g, 催化剂质量为 0.075 g, 环己烷用量为 50 mL, 反应压力为 5.4 MPa, 反应温度为 153 °C, 反应时间为 6.2 h, 转速为 400 r/min。

从表 6 中可以看出, 催化剂经过 10 次重复使用, PS 转化率由 99.6% 下降至 90.1%。重复使用 10 次后的催化剂质量损失 28%, 表明 PS 转化率的

下降主要是催化剂的损失造成的,催化剂本身具有良好的稳定性。

2.3 PCHE 性能分析

对 5 个典型的 PS 加氢产品进行性能测试,结果如表 7 所示。

表 7 不同样品的 PS 转化率和链长保留率

样品编号	PS 转化率/%	链长保留率/%
PCHE-1	99.6	90.7
PCHE-2	99.3	78.5
PCHE-3	99.4	62.3
PCHE-4	77.9	91.1
PCHE-5	55.3	89.7

2.3.1 力学性能

各产品的力学性能如表 8 所示。

表 8 各产品的力学性能

样品	拉伸强度/ MPa	弹性模量/ MPa	断裂伸长/ %	简支梁冲击/ (kJ·m ⁻²)
PS	43.2	951.7	3.7	2.7
PCHE-1	54.6	1121.5	5.9	7.9
PCHE-2	47.9	1071.2	4.8	6.0
PCHE-3	42.1	922.3	4.2	3.9
PCHE-4	46.2	998.8	4.1	4.2
PCHE-5	38.2	908.3	3.8	3.2

从表 8 中可以看出,对比相同加氢转化率的 PCHE-1、PCHE-2 和 PCHE-3 产品,随着链长保留率的提高,产品的力学性能持续提高;对比相似链长保留率的 PCHE-1、PCHE-4 和 PCHE-5 产品,PS 加氢转化率越高,产品的力学性能越好。其中,PS 转化率为 99.6%,链长保留率为 90.7% 的 PCHE-1 表现出最好的力学性能。相比于 PS,PCHE-1 的拉伸强度提高 26.4%,弹性模量提高 17.8%,断裂伸长率提高 59.5%,同时抗冲击能力提升 193%。

2.3.2 热学性能

各产品的玻璃化温度如表 9 所示。

表 9 各产品的玻璃化温度

样品	玻璃化温度/°C	样品	玻璃化温度/°C
PS	102.8	PCHE-3	140.3
PCHE-1	148.7	PCHE-4	140.7
PCHE-2	150.2	PCHE-5	136.2

由表 9 可知,PS 加氢改性显著提升了其玻璃化

温度,由原来的 102.8°C 提高至 130°C 以上。PS 加氢转化率越高、链长保留率越好的产品的玻璃化温度越高,可提升至 150°C 左右,与 PC 材料相当。

2.3.3 密度与吸水率

各产品的密度与吸水性能如表 10 所示。

表 10 各产品的密度与吸水性能

样品	密度/(g·cm ⁻³)	吸水率/%
PS	1.05	0.62
PCHE-1	0.88	0.17
PCHE-2	0.85	0.31
PCHE-3	0.91	0.59
PCHE-4	0.91	0.37
PCHE-5	0.94	0.51

由表 10 可知,PS 加氢后,其密度和吸水率都有不同程度的降低。PCHE-1 的密度降低至 0.88 g/cm³,吸水率仅为 0.17%,有利于其在更高端领域的应用。

3 总结

通过 GO 修饰的 CNT 为载体制备 Ni-Pd 双金属加氢催化剂 Ni-Pd/GO-CNT 用于 PS 的加氢反应。结果表明,GO 的掺入可以提高 Pd 的分散度,从而提高催化剂的加氢活性。在催化剂质量分数为 7.5%、反应温度为 153°C、反应压力为 5.4 MPa、反应时间为 6.2 h 的反应条件下,PS 转化率可达 99% 以上,加氢产物的链长保留率维持在 90%,且催化剂具有良好的稳定性。与 PS 性能相比,加氢产物 PCHE 的拉伸强度提高 26.4%,弹性模量提高 17.8%,断裂伸长率提高 59.5%,抗冲击能力提升 193%,同时玻璃化温度提升至 150°C,且具有更低的密度和吸水率。

参考文献

- [1] 林尚安,陆耘,梁兆熙.高分子化学[M].北京:科学出版社,2000:438-446.
- [2] 王胜杰,李强,王新宇,等.聚苯乙烯/蒙脱土熔融插层复合的研究[J].高分子学报,1998,1(2):129-133.
- [3] 韩凯悦,朱振炜,孟晨,等.负载型粉末催化剂催化聚苯乙烯加氢制备聚乙烯基环己烷动力学及机理研究[C].proceedings of the 第十三届全国青年催化学术会议,F,2011.
- [4] Scheirs J,Priddy D B.Modern styrenic polymers:Polystyrenes and styrenic copolymers[M].Chichester England:John Wiley and Sons Ltd,2003.

(下转第 155 页)

成亚硝酸盐^[12-13],导致亚硝酸盐质量分数的增高,因此,对榨菜中亚硝酸盐的质量分数进行检测具有实际意义。榨菜中亚硝酸盐的提取依据 GB 5009.33—2016《食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》^[14]。BPBP/GO/GCE 电极对榨菜中的亚硝酸盐进行加标回收实验的检测结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,复合膜修饰电极测定 NO₂⁻ 的加标回收率为 104.90%~112.80%,与分光光度法相比,其相对误差为 3.49%~9.43%,证明 BPBP/GO/GCE 电极对实际样品中亚硝酸盐的检测具有较高的准确性。

表 2 榨菜中亚硝酸盐的加标回收实验检测结果

分光光度法 测量值/ (mg·kg ⁻¹)	加标量/ (mg· kg ⁻¹)	总含量/ (mg· kg ⁻¹)	电极法 测量值/ (mg·kg ⁻¹)	加标 回收率/ %	相对 误差/ %
4.03	0	4.03	4.41	—	9.43
	5	9.03	9.67	112.80	7.09
	10	14.03	14.52	104.90	3.49
	15	19.03	20.35	108.80	6.94

3 结论

(1)采用改进的 hummers 法制备出氧化石墨烯,与聚溴酚蓝共同构建的复合膜修饰电极 BPBP/GO/GCE 对 NO₂⁻ 具有良好的电催化作用。氧化机理的研究实验表明,NO₂⁻ 在复合电极上的电化学氧化反应受扩散过程控制,随着扫描速率的增大,由 2 电子转移逐渐转变为 1 电子转移。

(2)制备的 BPBP/GO/GCE 电极的线性响应范围为 1.0×10⁻⁶~1.0×10⁻² mol/L,检出限为 6.41×10⁻⁷ mol/L(S/N=3)。该电极具有良好的稳定性、重现性和抗干扰性。

(3)用复合电极对榨菜中的亚硝酸盐进行加标回收实验,测得加标回收率为 104.90%~112.80%,与分光光度法相比,其相对误差为 3.49%~9.43%,

该电极对实际样品中亚硝酸盐的检测具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 毛燕,包宇,韩冬雪,等.亚硝酸盐电化学传感器研究进展[J].分析化学,2018,46(2):147-156.
 - [2] Hord N G, Tang Y, Bryan N S. Food sources of nitrates and nitrites: The physiologic context for potential health benefits[J]. Am J Clin Nutr, 2009, 90: 1-10.
 - [3] Miller A B, Linseisen J. Achievements and future of nutritional cancer epidemiology[J]. International Journal of Cancer, 2010, 126(7): 1531-1537.
 - [4] Koch, William F. Complication in the determination of nitrite by ion-chromatography[J]. Analytical Chemistry, 2002, 51(9): 1571-1573.
 - [5] 邹沫君,陈诚.离子色谱法测定包装饮用水中的亚硝酸盐[J].饮料工业,2020,23(4):16-19.
 - [6] Altunay N, Gurkan R, Olgac E. Development of a new methodology for indirect determination of nitrite, nitrate, and total nitrite in the selected two groups of foods by spectrophotometry[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(7): 2194-2206.
 - [7] 任琴.分光光度法测定蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的探究[J].农家参谋,2021,(4):81-82.
 - [8] Singh P, Singh M K, Beg Y R, et al. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples[J]. Talanta, 2019, 191: 364-381.
 - [9] 单筱寒.新型电化学传感器检测水环境中的亚硝酸盐[D].北京:中国地质大学(北京),2021.
 - [10] Abhijeet Ojha, Samriti, Sahil Thakur, et al. Graphene family nanomaterials as emerging sole layered nanomaterials for wastewater treatment: Recent developments, potential hazards, prevention and future prospects[J]. Environmental Advances, 2023, 13: 100402.
 - [11] 孙瑞敏,郝延蔚,周永恒,等.端羟基超支化聚(胺-酯)接枝氧化石墨烯及在环氧树脂中的应用[J].高分子材料科学与工程,2021,37(11):69-76.
 - [12] 肖付才,刘凯,陈凤仪,等.有机酸对泡菜亚硝酸盐和生物胺的抑制作用[J].中国调味品,2020,45(10):80-84.
 - [13] 燕平梅,王炫月,赵文婧.泡菜中亚硝酸盐形成、还原相关微生物的研究[J].中国调味品,2020,45(9):77-80,94.
 - [14] 国家卫生和计划生育委员会和国家食品药品监督管理总局. GB 5009.33—2016.食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].北京:中国标准出版社,2016-12-23
- (上接第 149 页)
- [5] Anna J, Huang S M. Pd/Al₂O₃ catalysts for selective hydrogenation of polystyrene block-polybutadiene-block-polystyrene Thermoplastic Elastomers [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(4): 1220-1227.
 - [6] Nakatani H, Nitta K H, Uozumi T, et al. Preparation and characterization of hydrogenated syndiotactic polystyrene [J]. Polymer, 1999, 40(6): 1623-1626.
 - [7] 钱俊峰,郭欣荣,刘平,等. Pd/C 催化聚苯乙烯加氢制聚环己烷基乙烯的研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(8): 141-145.
 - [8] 韩凯悦. 聚苯乙烯催化氢化制备聚环己烷基乙烯新型高分子材料的基础研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
 - [9] Xu D, Carbonell R G, Kiserow D J, et al. Kinetic and transport processes in the heterogeneous catalytic hydrogenation of polystyrene [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(15): 3509-3515.
 - [10] 刘振宇,郭欣荣,刘平,等. Ni 掺杂的 Pd/CNT 催化聚苯乙烯加氢反应研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(12): 148-153.
 - [11] Yang L W N R S R T. Unique hydrogen adsorption properties of graphene [J]. Aiche Journal, 2011, 57(10): 2902-2908.
 - [12] Liu Y X, Jun. A highly efficient Pd/graphene oxide catalyst with abundant oxygen groups for the hydrogenation of olefins [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2015, 116(2): 409-419.
 - [13] Du W, Qi S, Zhu Y, et al. A simple and practical route to prepare useable pristine graphene for electrochemical applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 658-664.