

球壳烯类的化学修饰*

李 福 绵

(北京大学化学系, 北京, 100871)

摘要 自从Kratschmer和Huffman发表了较为简便的制备和分离碳-60, 碳-70的方法以来, 对于球壳烯类, 特别是碳-60的表征和物化性质已进行了较为翔实的研究。关于球壳烯类的化学修饰, 尽管起步较晚, 对其兴趣也日益高涨。本文综述了球壳烯类的化学修饰, 特别在球壳烯外壳的化学反应方面。

关键词 球壳烯、化学修饰、C₆₀、外壳修饰

1 前言

继Kroto, Smalley等^[1]于1985年在Nature上发表了世纪性的论文5年之后, 1990年Kratschmer, Huffman等^[2]在同一期刊上又发表了较为简便的制备和分离出足球烯碳-60, 碳-70的方法, 从而开启了球壳烯研究的门扉。门缝打开伊始, 就势不可挡, 象绿茵场上的足球吸引着无数球迷一样, 在化学、物理、材料等科学领域掀起了如火如荼的“足球烯”研究热。足球烯研究启动的快捷, 来势的汹涌, 从1990年1991年两年所发表的有关足球烯论文的数目, 所召开的学术会议的频繁仍就可见一斑。1990年所发表的论文数目有50多篇, 而在1991年就扶摇直上, 达到350多篇。有关足球烯的学术会议, 美国、日本等国相继从化学、物理、材料等方面召开了规模大小不等的有关碳-60专业会议至少在12次以上。这种现象在近代自然科学领域内尚属罕见。球壳烯, 特别是碳-60之所以如此备受青睐和宠尚, 究其原因(1)碳-60是继金刚石和石墨石所发现的碳元素的第三个同素异构晶体; (2)这种高度对称的球形碳簇是空芯的; (3)分布在球

壳上的三维共轭体系必然表现出有别于平面苯稠环化合物的“芳香性”; (4)碳-60分子具有2.65eV的电子亲和力和7.61eV的离子化势, 表现兼备给、受电子体的性质; (5)碳-60球形分子密堆砌缝隙及其空芯可以掺杂其它原子或分子, 从而表现出的可贵性质如超导性、强磁性等; (6)碳-60的可溶解性和可升华性。

关于碳-60的研究, 尽管在这样短短的时间内发表了蔚蔚可观数目的论文, 但主要还是集中于碳-60, 碳-70分子的表征, 结构测定及其物理性质方面^[3-5]。这也不足为奇, Kratschmer, Huffman两位是物理学家, Kroto及Smalley是光谱学方面的专家, 而最早牵动人心的工作是发现了其掺杂物的超导性。因而其初期研究偏颇于碳-60自身性质是很自然的, 也符合认识规律和逻辑。对于碳-60本身性质的研究, 几乎动用了目前最先进和精密的仪器和测试手段, 竭尽了知识和睿智, 可谓已被



李福绵 北京大学化学系教授, 博士生导师。1955年毕业于北京大学化学系后, 留校任教至今。长期从事于高分子化学的教学和科研工作, 其主要研究领域是高分子合成化学, 功能高分子、聚合基功能性单体的合成、聚合及性能, 生物医用高分子等方面。对于

电子功能高分子的合成也有兴趣。

*碳-60为由60个碳原子组成的笼状碳簇, 其形状酷似足球(Soccer ball), 有人称之为足球烯, 这一笼状碳簇家族已发现为一系列更多碳原子构成的球状笼簇, 英文称为Buckminsterfullerens, 简称为Fullerens, 暂译为球壳烯。

研究得淋漓尽致。表1为碳-60的主要性质^[5]。

表 1 碳-60的主要性质

分子量	720.66
质数数	720
分子结构	平截20面体(In), 即由12个五边形和20个六边形 (直径~0.71nm) 三十二面体簇构成 二个六元环共有的C—C键长 0.1391 nm 五元环的C—C键长 0.1455 nm
¹³ C-NMR(C ₆ D ₆ 溶液)	δ=143.27ppm
红外吸收光谱 (KBr 压片) cm ⁻¹	527.4, 576.4, 1182.4, 1428.6
红外发射光谱 (气相, 850±100℃)/cm ⁻¹	527.1, 570.3, 1169.1, 1406.9
喇曼光谱 (薄膜) cm ⁻¹	273(S), 437(M), 496(S), 710(M), 774(M), 1099(W), 1250(W), 1428(M), 1470(VS), 1575 (M)
紫外可见吸收光谱 (己烷溶液, 括弧内为logε)	211(5.17), 227(Sh.4.91), 256(5.24), 328(4.71) 390(3.52), 403(3.48), 492(Sh.2.72), 540 (2.85) 568(2.78), 590(2.86), 598(2.87), 620(2.60)
荧光光谱 (甲苯溶液, 室温) nm; 未观测到 (薄膜, 20K), 706.7 (主) 787.4, 877(肩峰)	
三重态能 (甲苯溶液):	1.56±0.03eV (8.60±0.14kJ/mol) 离子化势 7.61±0.02 eV 电子亲和力 2.56±0.02 eV 氧化电位 (E _{1/2} vs NHE), 玻璃状碳电极, CH ₂ Cl ₂ [(N-Bu) ₄ N]BF ₄ >1.5V 还原电位(E _{1/2} vsSCE) 铂电极, CH ₂ Cl ₂ [(n- Bu) ₄ N]BF ₄ -0.44; -0.82, -1.25, -1.72(V)
晶体结构	单立方晶系(249 K 以下) Pa3, Z=4, a=1.4041nm(5K) 面心立方晶系 (249K以上) Fm3, Z=4, a=1.417±0.001 nm(300K) 邻接分子的中心距离 ~1.00nm 有多形的可能性
密度	1.729 g·cm ⁻³ (5 K 计算值) 1.682 g·cm ⁻³ (300 K 计算值)
压缩率	(0.20 GPa), (5.5±0.5)×10 GPa
熔点	>700 °C
转化热	(249 K)~4.83 kJ/mol
升华热	9.58±0.31 kJ/mol

导电率 (室温) <10⁻⁵ S·cm⁻¹

摩尔磁化率 -(260±20)×10 emu/mol

超导性盐的转变温度 T_{c,h}

K₃C₆₀ (19.28), K₂RbC₆₀, (21.3) Rb₂KC₆₀ (21.4,
26.4), Rb₃C₆₀ (29.4), Rb₂C₈C₆₀(31.3), Cs₂RbC₆₀(33),
RbTi₂C₆₀(48) Sn₂C₆₀(37K)*†‡

强磁性盐的居里温度*† TDAE_{0.86}C₆₀ 16.1K

溶解性: 微溶于为数不多的有机溶剂中如苯、甲苯、二氯乙
烷、吡啶、二硫化碳、二甲苯酰胺等

* 北京大学化学系物理系工作, 即将发表(6)。

** 居里温度为冷却过程中由顺磁性变为强磁性体时的温度。TDAE, tetrakis(dimethyl amino)-ethylene.

相比之下, 关于足球烯类的化学修饰或化学反应的研究就落后和逊色得多。面对开发新材料及深入认识这种空芯球体和展布于三维空间的稠环共轭体系的形势下, 关于足球烯类的化学修饰就势必提到日程上来。到目前为止, 关于碳-60化学修饰的论文屈指可数, 其信息多散见于评述性的文章中^[7]。鉴于碳-60的特殊形状和性能, 其化学修饰大体上可着眼于壳内修饰和外壳修饰, 以及球形分子间的修饰。

2 球壳烯外壳的化学修饰

碳-60已确定是由60个碳原子, 即由12个五元环和20个六元环构成的平截20面体的球形碳簇。碳-60的碳原子排布恰似足球而俗称足球烯(碳-60称为Soccerball molecule, 英文为Fullerene-60), 这种球壳烯类为新的碳簇家庭, 称为Buckminsterfullerenes简称为Fullerenes或Buckyball, 顺便说一句, 这些俗称在没经正式命名的情况下不胫而走, 且广被沿用, 这在近代化学史上也是少见的。有人建议IUPAC将足球烯碳-60上碳原子标以记号, 如图1所示。

由于碳-60没有一个氢原子, 所以粗看起来每个碳原子应以一个双键和两个单键和其它碳原子相接, 碳-60的每个碳原子又是等价的, 而且其π电子密度也是一定的。由于是球形, 没有像石墨那样的边端(当然石墨的边端又有

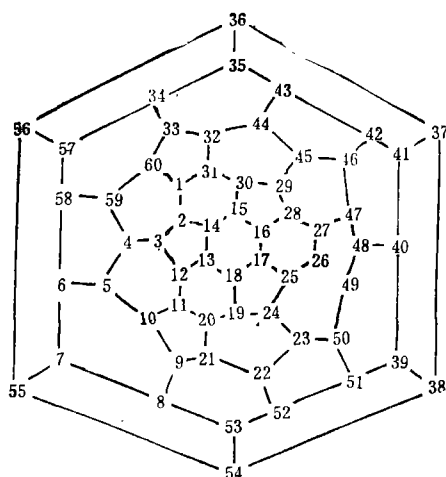


图1 拟议中的足球烯(碳-60)的IUPAC
标位命名^[8]

似稠环化合物的氢原子), 应该是较为化学惰性的。也就是说, 碳-60的化学修饰, 或化学反应涉及到要了解碳-60的“芳香性”究竟有多少这个最基本的问题。

鉴于球壳烯碳-60的球壳面, 其 π 电子轨道应和通常芳香族稠环化合物的以平面状存在的 π 轨道有所不同, 其碳-碳键不是通常平面状芳香稠环化合物的纯的 sp^2 轨道, 因受球面张力失去其 sp^2 性而略带有 sp^3 轨道的性质, 有人计算是 $sp^{2.23}$ 。其每个 π 电子相当的TRE ($|\beta|$) 值为0.0274, 比苯(0.0454), 萘(0.0389), 蒽(0.0374), 盆烯(0.0395)都小, 如图2所示。

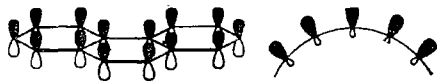


图2 球壳烯 π 电子受球面张力影响示意

从键长来看, 与苯似同非同, 略带有 sp^3 碳-碳单键的性质。表2为几种碳-碳键长与键性质的关系, 可对照参考以助于了解其化学性质。

由于碳-60球壳烯是没有端边的高度对称的球体, 也就是说没有似一般稠环化合物, 包括如图3所示的像“盆烯”那样, 虽然不是平

表2 几种碳化合物的C—C键长

化合物	结构	键长	电子轨道	注
乙烷	CH_3-CH_3	1.54	sp^3	单键
足球烯 (由12个五元环和20个六元环构成)	五元环	1.46	$sp^{2.23}$	微带有 sp^3 键性质
	六元环	1.39		
	共有			
苯		1.40		
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.32	sp^2	双键
乙炔	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	1.20	sp	叁键

面状, 但有氢原子存在。

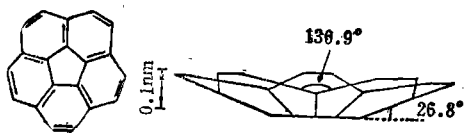


图3 盆烯(corannulene)

因而碳-60没有可能发生芳香族化合物的典型反应如亲电子取代反应, 而只能发生双键上的反应如双键的亲核加成反应、自由基加成及双键的络合反应等。而对于碳-碳双键的亲核加成反应, 相比之下, 我们较陌生。

虽然碳-60的芳香性并不甚强, 但是, 它的30个双键还是表现有些双键的性质, 再加以碳-60的碳-碳键性质的特殊性, 因而它并不是“无懈可击”的惰性分子, 在某些条件还是可以“击破”而加以修饰的。

氢化反应 Haulfler, Smalley等^[9]以Birch反应^[10], 即在液氮、第三个醇中以金属锂作用还原了碳-60, 得到灰白色物。经核磁、红外、质谱分析是 $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$, 即还原了18个双键, 他们证明碳骨架仍保留不变, 每个五元环保留一个双键, 而且这些双键并不共轭。值得指出的是, Birch反应只能有选择地还原, 这很可能是不能继续氢化下去的原因, 如图4所示。

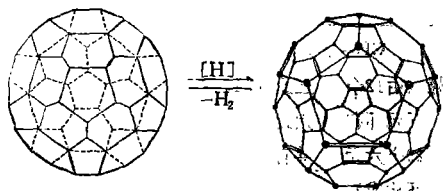
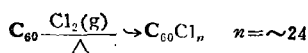


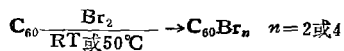
图 4 C_{60} (左) 及 $C_{60}H_{36}$ 示意图

脱氢反应 上面所得的碳-60氢化物, $C_{60}H_{36}$, 在甲苯中很易同2,3-二氯-5,6-二氯对苯醌在回流状况下脱氢^[11]而回到原来的碳-60。

卤化反应 碘原子较难以共价键直接引入碳-60分子上, 在苛酷条件下可以被还原为 $C_{60}I_{60}$ ^[12], 此物仍保持原来的球形, 有作为“分子滚珠”高级润滑剂的使用前景。通过直接氯化反应、溴化反应引入氯原子、溴原子则是引入了可供进一步反应的活泼原子。Olah^[13], Wasserman等^[28]直接用氯气及溴进行了碳-60以及与碳-70混合物的氯化及溴化反应。碳-60的氯化反应是在稍高温下以氯气进行反应的, 据报道平均有24个氯原子加至碳-60上。

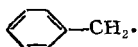
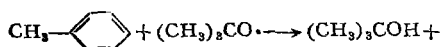
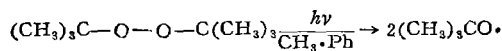


溴化反应是在室温下或50℃下直接和纯溴进行反应加上2个或4个溴原子。



Wudl等^[14]间接地引溴苯基于碳-60, 合成了4,4-二溴苯代足球烯 $(BrC_6H_4)_2C_{60}$ 。

芳基化反应 Krasic等^[15]使碳-60在甲苯中在过氧化二叔丁基存在下用紫外光照射得到 $[(C_6H_5CH_2)_n C_{60}]$ 。其反应过程如下:



此实验是在ESR测定管中进行的。即将50 μl的过氧化二叔丁基加到350 μl的碳-60饱和甲苯溶液 (~3 mmol) 盛于ESR管中, 用高压汞灯作光源, 以硫酸镍-硫酸钴溶液滤去可见及红外部分。

通过ESR谱证明, 在碳-60的1,4,15位三苯基取代物由于能形成丙烯基而稳定, 1,4,11,18,15位五苯基取代物由于空间阻碍以及

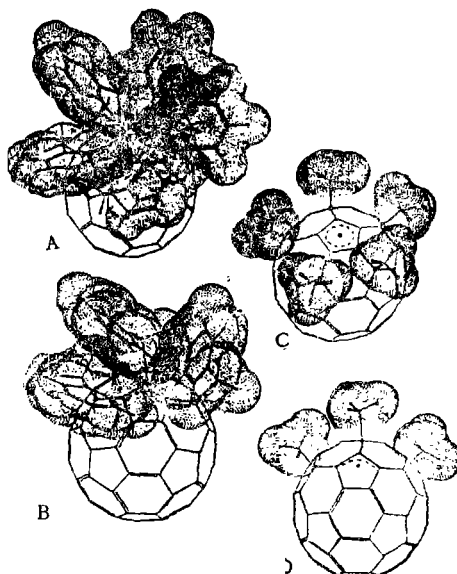
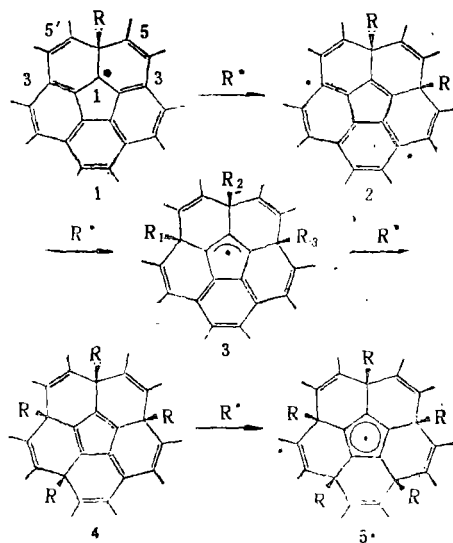


图 5 碳-60与苯基自由基的反应过程

A,B分别为五苯基, 三苯基代碳-60; C,D分别为五甲基, 三甲基代碳-60

五元环趋向共轭而稳定。苄基也可由二苄基甲酮产生,其过程如图5所示。

二苯甲基化反应——碳-60的“骨架增殖”反应 Wudl等^[16]以二苄基重氮甲烷在甲苯中,与碳-60在室温反应1小时得到加成物,其反应过程如图6所示,由于失去氮后的中间产物为不稳定的环丙烷环使得最终产物破坏了碳-60骨架而增加了一个碳原子成为碳-61。改变二苄基重氮甲烷与碳-60的比例可以得到碳-62,碳-63,碳-64,碳-65,碳-66的球体即Diphenyl-fullerenoid (二苄基“增”球壳烯)。这也是颇有兴味的反应,他称之为球壳烯的“膨胀反应”。

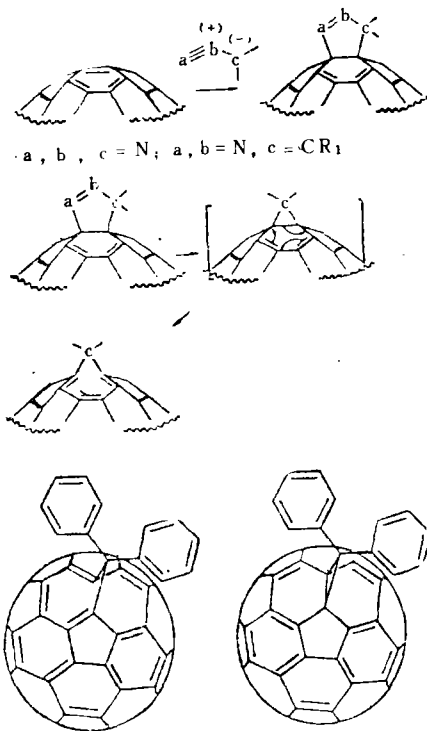
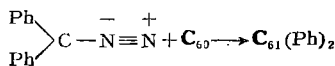


图6 C₆₀的“膨胀”反应历程

值得注意的是,他们报道用9-重氮芴与碳-60的反应,其结果虽然很相似,但其二取代物 (9-FL)₂C₆₀仅得到2种异构体,即在球

体南北两极(Polar)和八分圆(Octant)处的二取代物如图7所示。

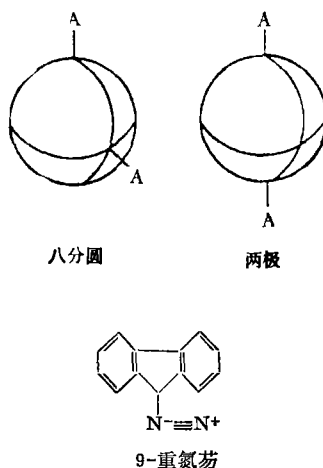
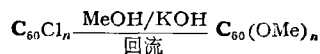


图7 9-重氮芴与碳-60的反应产物

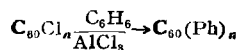
这意味着由于空间效应在球壳体上的反应有可能得到定位效应,这是颇有启迪的。

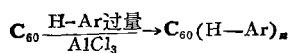
碳-60的烷氧化反应 Miller等^[17]报道,被氧化的碳-60可以与许多亲核试剂反应而产生对称的烷氧化球壳烯和芳化球壳烯衍生物。碳-60尽管较难电化学氧化,但小心地在超酸(super acid)称魔酸(magic acid)如氟硫酸-五氟化锑作用下可以不破坏碳-60骨架而被氧化。进而可以和亲核物例如甲醇、正丁醇及苯发生加成反应得到对称的2个、4个、6个亲合基团的加成物。碳-60和1,6-己二醇反应则得1,6-二球壳烯基己烷。

Olah等^[13]将上面所得的氯代碳-60在氢氧化钾-甲醇中回流则得到烷氧基球壳烯。其反应如下:

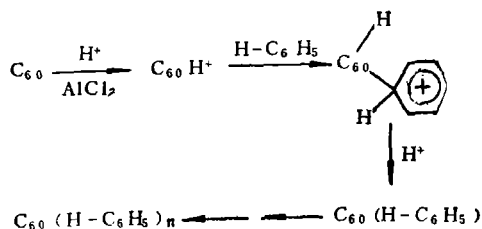


球壳烯的付氏反应: Olah等^[13]用Lewis酸如三氯化铝等使球壳烯或氯化球壳烯在苯或甲苯中反应得到多苯代球壳烯或多甲苯代球壳烯(polyarene fullerenes),反应如下:





其反应过程被认为是:



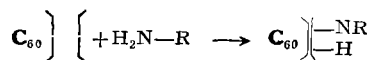
此反应被称为付氏类型球壳烯化反应 (Friedel-Craft Type fullerene reaction)^[18]。

羟基化反应 Chiang等^[17]报道, 球壳烯可以发生3种不同类型的亲电子反应而形成球壳烯醇类Fullerols, 在碳-60分子可以引进高达14个-OH基, 但未见进一步的详细报道。

环氧化反应 Cox^[27]等报道了碳-60的光氧化反应得到球壳烯过氧化物, 并未破坏其原来骨架。

球壳烯的胺化反应^[19] 球壳烯上引入胺

基后可以进一步进行功能化反应, 进而可引入高分子主链或侧链上。文献上曾披露到可引入多数胺基甚至得到的水溶性的碳-60衍生物, 但未见论文发表。胺类一般主要以伯胺或叔胺类作为亲核试剂与双键进行反应。



烷基化反应 Olah等^[20]、Wood等^[21]利用球壳烯所表现的突出的亲电子性, 将碳-60与碳-70混合物在THF中和金属锂反应得到球壳烯负离子。然后与碘甲烷反应进行甲基化, 得到多达24个甲基取代的球壳烯。他们还提及成功地进行了球壳烯三甲基硅化反应^[20]。

球壳烯与金属化合物的反应 Hawkins等^[21]用有选择性的强氧化剂四氧化锇(OsO₄)在吡啶存在下与碳-60碳-70混合物的反应, 即得到如图8所示的络合物, 此络合物曾被用于测定碳-60结构的表征上。

Fagan等^[23]报道了Pt(PPh₃)₂与碳-60的

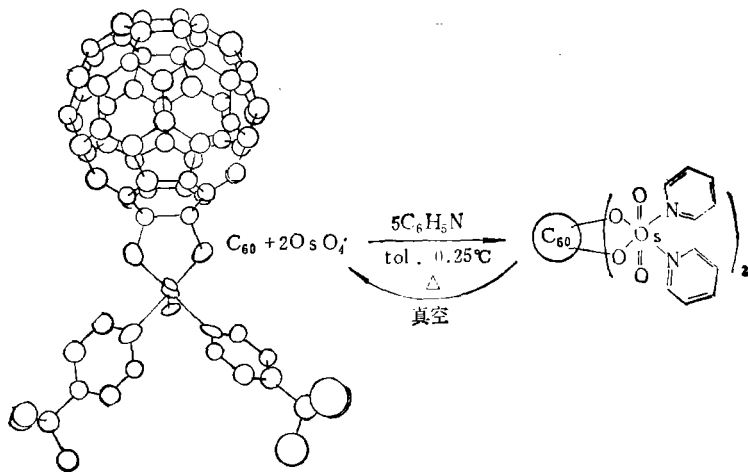


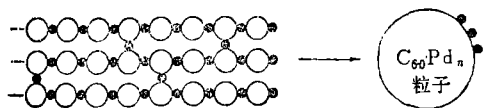
图8 碳-60与OsO₄的络合物

络合反应, 即将31mg[(C₆H₅)₃P]Pt(n²-C₂H₄)加至溶有30mg碳-60的2ml甲苯溶液中, 在N₂气下反应2小时, 先形成溶液进而得到黑色微晶, 在THF中结晶则得[(C₆H₅)₃P]₂Pt(n²-C₆₀), 形成如图9所示意的碳-60金属络合物,

³¹P-NMR证明碳-60与Pt(PPh₃)₂所形成的络合物与乙烯相似。

被还原为零价状态的金属铂也可以和碳-60的π电子形成π络合物, 或这些络合物再相互凝聚成更大的簇。估计这种碳-60铂络合物

能表现出较活性的催化行为,如图9所示意。



铂原子起到交联作用 铂再吸附在C₆₀Pd_n的表面
图9 C₆₀Pd_n的生成机构

3 球壳烯的壳内修饰^[24]

球壳烯类是空芯球体。碳-60的直径约为~0.71nm,球壳内部可以放入其它金属或分子是可以想象的。Smalley等^[24]成功地将镧原子(金属键半径为0.187nm离子半径为0.1034nm)放入球壳烯的壳内。将氧化镧(La₂O₃)与碳混合制成电极碳棒,由电弧法所得烟灰萃取物,由质谱证明得到球内包纳有镧金属的球壳烯。他们用@符号表示包纳于球壳体内,即得到La@C₆₀, La@C₈₂等。将这种壳内包纳物称为endohedral fullerenes或endohedral mat-tilla fullerenes,有人将称之为内掺杂球(Dopy ball译为掺杂球则易与壳间隙掺杂物混淆)。包纳于碳-60球壳内的镧原子据说是以3⁺的氧化状态存在。有说是镧给出2个电子,是以2⁺存在。La@C₈₂也是可以分离出的壳内金属包纳物。也有可能碳-82将La@C₆₀包纳在其内,它们可以更好地溶于吡啶,有待进一步证明。他们还制备出Y₂@C₆₀, Y₂@C₈₂等,总之,还能创造出一系列甚多性能迥异的新的物质,由于这种原因,球壳烯类被看作是“拟原子”(Ds-eudo-atom)也不无道理。

4 球壳烯间的键合和修饰

(1) 球壳烯,特别是碳-60是高度对称的球体,在其高度密堆砌间隙可以掺杂碱金属、碱土金属、金属等则可以获得超导体,掺锡碳-60较掺碱金属者稳定^[6],已有许多文献述及,此处不拟多赘言。

(2) 球壳烯碳-60既是很好的电子给体,

也是很好的电子受体,也就是说它可以形成C₆₀⁺,也可以形成C₆₀⁻,在C₆₀⁺和C₆₀⁻之间有可能形成离子键合,这也就是C₆₀C₆₀⁺的离子晶体。

(3) 球壳烯负离子C₆₀⁻或正离子C₆₀⁺^[25]可以进一步和其它无机,有机配体络合以制成碳-60络合物,其化学也颇诱人。

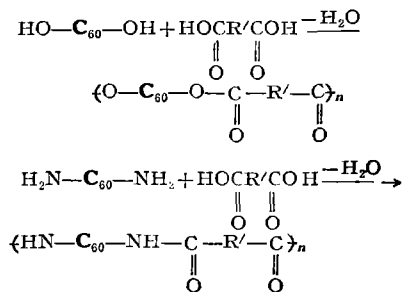
(4) 球壳烯表现出的烯类π-电子性质可以和d轨道金属络合,形成π-烯炔类型络合物。这些络合物可以进一步凝聚,这在前面已提及。

5 球壳烯的高分子化及材料化

由于球壳烯类的独特的空芯球体结构,可以进行壳内、壳外的上述化学修饰,以及所表现的许多宝贵性能,如氧化还原性、超导性、光电异性,以及我们所发现的三阶非线性光学性等都是作为新材料所渴望执著追求的功能性。在可能作为优异光电材料、导电材料、新型高分子材料、新型催化剂、新的生物活性物质等等的诱人前景而被寄予厚望。为此,将球壳烯看作一种新型功能基团引入高分子的主链,侧链,或与其它高分子的共混,以期得到新型功能高分子材料是众所向往和趋之若鹜的工作。摸索球壳烯高分子化的规律是迈向材料化的重要一步。

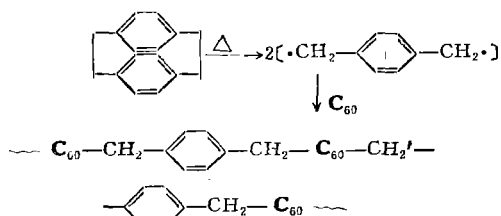
根据上述化学修饰,在球壳烯表面所望的位置上引入所期望数目的—OH, —NH, —COOH等可供进一步反应的功能团则可期望在主链或侧链上进行高分子化反应,示意如下。

5.1 主链上引入球壳烯基



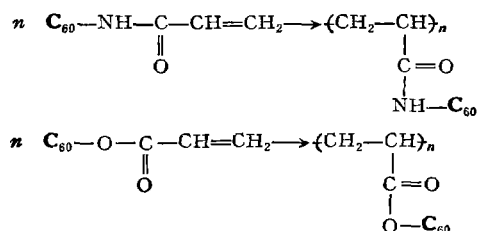
也可以通过其它途径将碳-60引入主链中。

Loy等^[26]合成了碳-60与对位二甲苯基的共聚物。对位二甲苯基是由热裂1,1,4,4-二亚乙基二苯基(paracyclophane)而得,其可能反应如下:

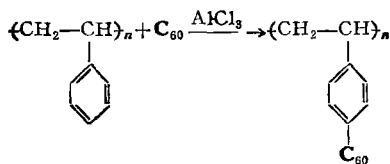


前面曾提到过的对位二壳烯基苯,间位二壳烯基苯的合成,其目的无非皆是企图在球壳烯之间引入共轭体系,以期得到主链中含有球壳烯的更大共轭体系的匠心所在。

5.2 侧链上引入球壳烯基



也可以通过高分子反应将球壳烯引入侧链上。Olah等^[18],以三氯化铝为催化剂,将球壳烯基团引入聚苯乙烯侧链上,反应的难点依然是如何控制球壳烯的反应点及避免交联,其反应示意如下:



5.3 高分子-球壳烯共混物

共混可分为球壳烯及其修饰物与一般高分子,含球壳烯高分子与一般高分子共混合2大类。不言而喻,对于前者来讲,球壳烯或其修饰物在一般高分子基质中溶解的好坏,对于后者来讲,含球壳烯功能基团高分子与一般高分子的浑然混溶是关键所在。总之,含球壳烯高分子化的工作刚刚启蒙,也是高分子研究有待开发的新领域。

6 结语

球壳烯的化学修饰研究刚刚起步,远落后于其结构及物化性质的研究。展布于球壳上的三维碳-碳共轭体系,虽然没有一个氢原子,貌似稳定,但也可以进行卤化、氧化、甲基化、芳化、烷氧基化,球壳烯骨架增殖、以及与金属络合等反应。其困难在于,球壳烯仅能溶于有限的溶剂如苯、甲苯等,但它们也往往参与反应,反应产物复杂,如何控制及分离纯化是难点所在。将球壳烯作为一个独特的功能团,引入高分子主链、侧链上等高分子化反应的规律的研究也是颇为诱人而基础的工作

7 参考文献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. Nature(London)1985,318:162~163
- 2 Kratschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R. Nature(London), 1990, 347:354~358
- 3 Kroto H W, Allaf A W, Balm S P. Chem. Rev, 1991,91:1213~1235
- 4 Curl R F, Smalley R E. Scientific American, 1991, Oct, 32~41
- 5 Aihara J. Chemistry (Japan), 1991, 46(12): 825
- 6 Gu Zhen-nan et al. to be Published
- 7 Baum R M, Chem. & Engineering News, 1991, Dec, 16
- 8 Rose P, Chem. Rev, 1991,91:1216
- 9 Haufler R E, Conciccao J, Chibante L P F, et al. J. Phys. Chem, 1990,94(24):8634
- 10 Kaiser E M. Synthesis, 1972, Aug, 1991, Dec. 16:391
- 11 Fu P P, Harvey R G. Chem. Rev, 1978,78 (48):317
- 12 Wood J M, Kahr B, Hoke S H, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991,113:5907
- 13 Olah G A, Bucsi I, Lambert C, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991,113:9385
- 14 Wudl F, Suzuki T, Li Q, Almarsson O, Khemani. C&EN, 1991, Nov. 25. P. 17
- 15 Krusic P J, Wasserman E, Keizer P N, et al. Science, 1991,254:1184
- 16 Suzuki T, Li Q, Khemani K C, et al. Science, 1991,254:1186
- 17 Miller G P, Hsu C H, Chiang L Y, et al. C&EN, 1991 Dec. 16. p. 19
- 18 Olah G A, Bucsi I, Lambert C, et al. J Am, Chem, Soc, 1991,113:9387
- 19 Qin W, Gu Z N, Zhou S H, Li F M. to be

(下转第92页)

- 20 Busse W F. J. Polym. Sci, 1967, A2, 1261
- 21 Hoogsteen W, Brinke G, Pennings A J. Colloid, Polym. Sci, 1988, 266: 11
- 22 Ehrenstein G W, Maertin Cl. Kunststoff, 1985, 75: 2
- 23 益小苏, 化工进展, 1990, 5: 16
- 24 Keller A Odell J A. J. Polym. Sci, 1978, 155: 63
- 25 Kubat J, Manson J A. Polym. Eng Sci, 1983, 23: 869
- 26 Bayer B K, Zachmann H G, Balta F J, UmDach H. Polym. Eng. Sci, 1989, 29: 3
- 27 Cabaros E L, Bayer R K, Zachmann H G, Balta F J, Meins W. Polym. Eng. Sci, 1989, 29: 3
- 28 益小苏, 高分子材料科学与工程, 1990, 4: 56
- 29 益小苏, 现代塑料加工应用, 1989, 4: 107
- 30 王惠民, 益小苏, 高分子材料科学与工程, 1991, 1: 49

Self-Reinforced Polyethylene Material and its Present Researching Situation

Hu Yongning Wang Huiming and Yi Xiaosu

(Dept. of Mater. Sci. & Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary The concept of the molecular self-reinforced materials was put forward in this paper. Some self-reinforced technique such as superdrawing, solid hydrostatic extrusion, gel-spinning, melt injection and extrusion are introduced, and the factors which have important influence on the final products are discussed. The structural changes during the whole process are also described in detail.

Keywords Self-Reinforcement, HDPE, Material Preparation

(上接第84页)

- | | |
|--|---|
| Published | 1991, 95: 7564 |
| 20 Bausch J W, Prakash G K S, Olah G A, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991, 113: 3205 | 25 Dubois D, Kadish K M, Flanagan S, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991, 113: 7773 |
| 21 Wood J M, Kahr B, Hoke S H, DeJorne L, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991, 113: 5907 | 26 Oparani R, Swirczewski, Loy D A, Assink R A, C&EN, 1991, Dec. 16: 19 |
| 22 Hawkins J M, Lewis T A, Loren S D, et al. J. Org. Chem, 1990, 55: 6250 | 27 Greengan K M, Robbins J L, Robbins W K, et al. J. Am. Chem. Soc, 1992, 114: 1103 |
| 23 Fagan P J, Calabrese J C, Malone B. Science, 1991, 252: 1160 | 28 Tebbe F N, Becker J Y, Chase D B, et al. J. Am. Chem. Soc, 1991, 113: 9900 |
| 24 Chai Y, Guo T, Jin C, et al. J. Phys. Chem, | |

The Chemical Modification of Fullerenes

Li Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Summary Since the simple preparative and separative method for C-60 and C-70 in macroscopic quantities was developed by Kratschmer and Huffman, the characterization for fullerenes, especially for C-60, has been demonstrated exhaustively. Great interest in chemical modification for fullerenes has also been grown explosively, even though it started much later. In this article, the chemical modification of fullerenes focusing on the chemical reaction of the outer casing was reviewed.

Key words Fullerenes, Chemical modification, C-60