

苯甲酸甲酯促进茂金属催化剂催化 SBS 加氢反应研究*

于付江** 陈建军 贺小进 陈淑明 李 伟 李传清 李洪泊

(中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司研究院 北京 102500)

摘 要 以苯甲酸甲酯为促进剂,用茂金属催化剂制备了活性丁苯嵌段共聚物(SBS)的选择性催化加氢产物,讨论了苯甲酸甲酯、SBS 的数均分子量等因素在几种实验条件下对产物加氢度的影响.结果表明,每百克干胶使用 0.15 ~ 0.3 mmol Ti 催化条件下,苯甲酸甲酯在特定添加方式下能较大幅度地提高茂金属催化剂的活性.在不加入苯甲酸甲酯的情况下, $M_n = 6.5 \times 10^4$ 和 $M_n = 5.5 \times 10^4$ 两种 SBS 基础胶加氢反应 180 min 时加氢度均 < 97.0%;加入酯以后,反应 60 ~ 120 min 时,基础胶的加氢度 $\geq 98\%$;与已报道的研究结果相比,将加氢反应时间缩短了 60 ~ 120 min.在每百克干胶使用 0.15 ~ 0.3 mmol Ti 催化条件下,数均分子量的大小也对 SBS 基础胶的加氢度有影响,反应 30 min 时, $M_n = 5.5 \times 10^4$ 的加氢度 $\geq 97\%$, $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的加氢度 < 90%;随着反应时间的延长,这种差距在逐渐缩小;反应 180 min 时,两者已无明显差距,此时两种基础胶的加氢度都 $\geq 98\%$.对影响的加氢度的机理进行了解释.

关键词 苯甲酸甲酯, 促进剂, 茂金属催化剂, 丁苯嵌段共聚物

将聚苯乙烯(PS)-*b*-聚丁二烯(PB)-*b*-聚苯乙烯(PS)三嵌段共聚物 SBS 进行选择性的加氢,可制得一种用途广泛的新型热塑性弹性体——聚(苯乙烯-*co*-乙烯-*co*-丁烯-*co*-苯乙烯)(SEBS).SBS 是具有塑料和橡胶双重性质的重要的热塑性弹性体,其分子链由 PS 硬段与 PB(1,4-丁二烯与 1,2-丁二烯的无规共聚物)软段顺序连接而成,被誉为“第三代合成橡胶”.由于 SBS 的橡胶软段中含有大量的活泼双键,使其存在耐热性、耐紫外线、耐候性差等方面的缺陷,从而大大限制了 SBS 在户外环境中的广泛应用.为了克服这些缺陷,对这类材料的不饱和双键进行选择性催化加氢改性,长期以来一直是人们研究的热点.和 SBS 相比,SEBS 除了保留其原有的诸多优良性能(如:优良的拉伸强度、良好的低温性能和加工性能等)之外,还具有更优异的耐候性、耐热性、耐磨性、耐酸碱碱性,尤其在抗氧化、耐臭氧、抵御紫外线照射引发的氧化或交联反应等方面有较大改进.此外,SEBS 在电性能(SEBS 介电损耗较 SBS 降低 3 ~ 4 倍,体积电阻增加 2 ~ 3 倍)、气密性(依气体种类不同,SEBS 较 SBS 分别提高 1 ~ 3 倍)等方面也比 SBS 要好.上述特点使 SEBS 的价值远远高于普通的 SBS^[1~7].

SBS 选择性加氢催化剂分为非均相和均相两

类.均相催化剂包括 Ziegler 型和茂金属、铑系等贵金属络合物.和非均相催化剂相比,它在加氢过程中呈现出催化剂用量少,反应条件温和,加氢选择性好等特点.1970 年,美国壳牌公司首次将由 Ziegler-Natta 催化剂催化 SBS 加氢制成的 SEBS 推向市场.实践表明,在均相催化剂中,传统的 Ziegler 型催化剂尽管早已实现了工业化,但却存在一系列较难克服的缺陷,如催化剂用量仍然较大,易受反应杂质的影响而造成失活,重现性较差,有时会引起副反应,加氢聚合物内的残留催化剂会影响产品性能等.茂金属新型加氢催化剂的成功开发,给 SBS 选择性催化加氢技术带来了一次里程碑式的革命.它具有催化剂活性更高、用量更少、反应条件更温和、加氢速率高、最终产物的加氢度高、加氢反应重现性好等优点,且最终聚合物中残余催化剂的含量极低,不会影响产品的性能,可省去净化后处理工序.因此,近年来国内外在由 SBS 加氢制备 SEBS 的工艺上,大都采用茂金属催化加氢工艺,尤其是茂钛催化剂应用得最多^[8~13].

在进行茂钛催化剂催化 SBS 选择性加氢生成 SEBS 的研究中,国际壳牌研究有限公司率先开展了用苯甲酸甲酯促进二氯二茂钛催化活性 SBS 基础胶加氢制备 SEBS 的研究^[12],报道了在

* 2009-12-04 收稿,2010-01-02 修稿;** 通讯联系人,E-mail:yufj.yssh@sinopec.com

苯甲酸甲酯促进下加氢反应进行 180 min 时基础胶的加氢度 $\geq 98.0\%$ 。此后,巴陵石油化工有限公司岳阳石油化工总厂也开展了此类研究工作,其结论是,以苯二甲酸、苯三甲酸、苯四甲酸和羟基苯甲酸生成的酯作为促进剂,可大大提高茂钛催化剂的催化活性^[13],而以苯甲酸甲酯作为促进剂时的加氢效果则较差,加氢反应进行 120 min 时,其 SBS 基础胶的加氢度 $\leq 93.0\%$ 。在文献[12]所作研究的基础上,我们以苯甲酸甲酯为促进剂,二氯二茂钛为主催化剂,采用特定的添加方式,对活性 SBS 基础胶的选择性催化加氢进行了较为系统的研究.实验结果表明:同文献[12]的研究结果相比,在由 SBS 基础胶制备加氢度 $\geq 98.0\%$ 的 SEBS 弹性体时,本文的实验方法可将加氢反应时间缩短 60 ~ 120 min.

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器设备

活性丁苯嵌段共聚物基础胶液, $M_n = 6.5 \times 10^4$ 和 $M_n = 5.5 \times 10^4$, 聚合物分子链中苯乙烯含量为 30%, 聚丁二烯段的乙烯基含量 $C_v \approx 40\%$, 自制;茂金属催化剂(主要成份是二氯二茂钛),工业级,来自百灵威化学试剂公司;甲苯,化学纯,天津化学试剂二厂;苯甲酸甲酯,分析纯,天津市光复精细化工研究所;氮气、氢气,纯度 $\geq 99.999\%$,北京普莱克斯公司.

1.2 加氢用 SBS 基础胶液的合成

在 10 L 聚合釜中,以正丁基锂为引发剂,环己烷为溶剂合成活性聚合物.聚合反应温度为 50℃,胶液中 SBS 的浓度为 10%.相对数均分子量分别为 5.5×10^4 和 6.5×10^4 , S/B = 3/7,聚丁二烯段的乙烯基含量为 40%,分子量分布小于 1.5.

1.3 加氢反应

在经 H₂ 抽排后的 0.5 L 高压反应釜中加入一定量活性胶液,在机械搅拌及一定温度下用氢

气将活性胶液中止;加入一定量第三组分添加剂(苯甲酸甲酯)搅拌至一定时间;加入一定量茂金属催化剂开始加氢反应;按不同时间间隔取样,反应完成后出料.将所取试样用无水乙醇析出,干燥至恒重,测定其加氢度(文中每一个实验点的数据,均为同一实验条件下 3 ~ 5 次实验结果的算术平均值).

1.4 表征

用美国 BIO/IAD 公司的 BIO-RAD FTS3000 型红外光谱仪及瑞士 BRUKER 公司的 DRX 400 型核磁共振仪表征聚合物的结构;用日本岛津制作所的 LC-10 A 型凝胶渗透色谱仪(Waters styrgel HR4, HR4, HT5 色谱柱;柱流动速率 1 mL/min),测定聚合物的相对数均分子量及分子量分布;用碘量法测定加氢反应后聚合物的加氢度.

2 结果与讨论

2.1 苯甲酸甲酯对 SBS 加氢度的影响

2.1.1 苯甲酸甲酯加入方式的影响 在参考文献[12]进行加氢实验的过程中,发现当采用不同的添加方式时,苯甲酸甲酯对茂钛催化剂的促进作用是不一样的.为此,针对苯甲酸甲酯的不同添加方式进行了一些探索,在力求方便、节省的基础上找到了一种可较大程度发挥其促进作用的加料方式.本研究尝试了 3 种不同的苯甲酸甲酯的添加方式,方式 I 是将其加入到活性胶中,待用 H₂ 中止 30 min(同时将系统反应温度升至 70℃)后,加入茂钛催化剂进行加氢反应(国际壳牌研究有限公司采用);方式 II 是先让活性胶中止至釜温升至 50℃后,加入苯甲酸甲酯继续中止 20 min(同时将系统反应温度升至 70℃)后,加入茂钛催化剂进行加氢反应(巴陵石化采用);方式 III 是将其加入茂钛催化剂中于 70℃下恒温搅拌放置 10 min,再加入到用 H₂ 中止 30 min 的活性胶(同时将系统反应温度升至 70℃)中,进行加氢反应.各种加入方式对加氢反应的影响见表 1.

Table 1 Effect of adding mode of methyl benzoate on SBS hydrogenation

Adding mode		I			II			III	
Reaction time (min)	60	120	180	60	120	180	60	120	180
Hydrogenation degree (%)	93. 8	95. 65	98. 24	83. 9	91. 8	95. 46	98. 34	99. 12	99. 25

Hydrogenation reaction conditions: 70℃, 1.0 MPa, Ti: [O] (mole ratio) = 3:1, [O] = methyl benzoate, $M_n = 5.5 \times 10^4$

由表 1 可知,3 种添加方式比较起来,方式 III 的加氢效果较好.结合相关的反应机理对其原因

说明如下,在共轭二烯烃类聚合物的加氢过程中,二茂钛类化合物在 H₂ 氛围下,首先与活性聚合

物中止过程中生成的金属氢化物(如 LiH)反应生成 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}]$ 活性体,然后才开始共轭二烯烃类聚合物分子链中双键的加氢反应^[13]. 使 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}]$ 活性体稳定、延缓其发生二聚及多聚反应,将有利于促进共轭二烯烃类聚合物的氢化效果,缩短反应时间. 本实验所用的苯甲酸甲酯正是在加氢过程中,通过令生成的 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}]$ 活性体稳定才使最终的加氢结果得到较大改善的. 苯甲酸甲酯的酯基呈富电子性,而催化活性体 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}]$ 中的钛原子则因存在多余的空轨道而呈现缺电子性. 因此,酯基就容易与活性体中的钛原子发生络合作用,从而延缓了活性体 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}]$ 在加氢过程中发生二聚或多聚反应,使其稳定下来,进而提高了其催化活性,并最终显著改善了 SBS 中的聚丁二烯段在茂钛催化体系下的加氢度. 表 1 的 3 种添加方式中,方式 I 和方式 II 采取的是让苯甲酸甲酯分子在高分子溶液中完成与催化剂分子的配位反应;对于含有高分子物质的溶液来说,加入高分子后其溶液黏度要变大,造成苯甲酸甲酯分子在溶液中迁移的困难,致使它与茂钛催化剂的配位反应也要困难一些. 而在方式 III 中,苯甲酸甲酯分子在溶液中的迁移则容易得多,所以此种方式下它与茂钛催化剂的接触比其他两种更充分,与 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}]$ 活性体发生的络合反应更彻底,这样就更能有效地阻止活性体发生二聚或多聚反应,进而其对催化剂的促进作用也就表现得更为明显. 因此,本文所有添加酯的加氢实验均采用此种加料方式.

2.1.2 几种实验条件下苯甲酸甲酯对 SBS 加氢反应的影响 找到比较合适的添加方式之后,根据实验室的现有条件我们设计了几种实验,系统研究了苯甲酸甲酯对加氢反应的影响.

如图 1 所示,在每百克干胶使用 0.3 mmol Ti 催化条件下,数均分子量 6.5×10^4 的 SBS 基础胶在不加入苯甲酸甲酯时反应 180 min 的加氢度仅为 93.17% (实验 0);加入苯甲酸甲酯以后,反应 120 min 加氢度就 $\geq 98.0\%$ (实验 1、2、3、4). 在图 2 中,相同催化条件下,数均分子量 5.5×10^4 的 SBS 基础胶在不加入酯时反应 180 min 的加氢度仅为 93.44% (实验 0);加入酯以后反应 60 min 时的加氢度就已 $\geq 98.0\%$ (实验 1、2、3、4). 尤其是可以看到在反应 30 min 的时候,实验 2 的加氢度就 $\geq 98.0\%$ 了,在反应 60 min 的时候实验 4 的

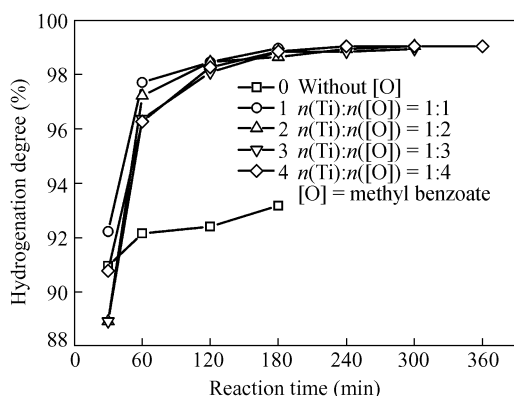


Fig. 1 The hydrogenation degree of SBS with M_n of 6.5×10^4 at Ti/100g copolymer ratio of 0.3 mmol
Experiments of 1, 2, 3 and 4 carried out with the modified metallocene catalyst; Experiment 0 using the unmodified metallocene

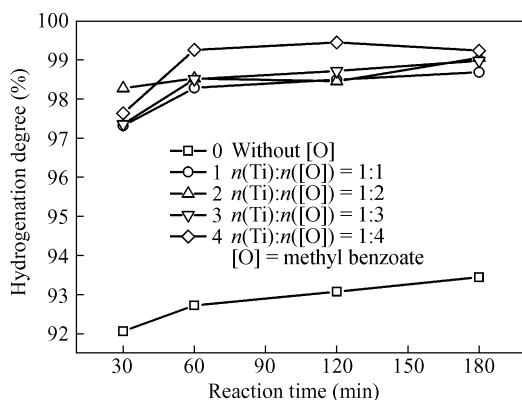


Fig. 2 The hydrogenation degree of SBS with M_n of 5.5×10^4 at Ti/100g copolymer ratio of 0.3 mmol
Experiments of 1, 2, 3 and 4 carried out with the modified metallocene catalyst; experiment 0 using the unmodified metallocene

加氢度还能 $\geq 99.0\%$.

图 3、4 中记录的是 SBS 基础胶在每百克干胶使用 0.15 mmol Ti 催化条件下的选择性催化加氢情况. 如图 3 所示,数均分子量 6.5×10^4 的 SBS 基础胶,在不加入苯甲酸甲酯的情况下,反应 180 min 的加氢度仅能达到 96.57% (实验 0);加入酯以后反应 180 min 时,基础胶的加氢度均能 $\geq 98.0\%$ (实验 1、2、3、4). 如图 4 所示,同样催化条件下,数均分子量 5.5×10^4 的 SBS 基础胶,在不加酯时,反应 180 min 的加氢度仅为 89.72% (实验 0);而加入酯以后,反应 60 min 基础胶的加氢度就已经 $\geq 98.0\%$ 了,反应 120 min 时的加氢度 $\geq 99.0\%$ (实验 1、2、3、4).

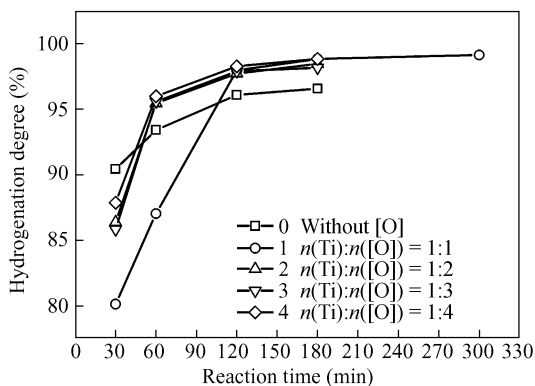


Fig. 3 The hydrogenation degree of SBS with M_n of 6.5×10^4 at Ti/100g copolymer ratio of 0.15 mmol
Experiments of 1, 2, 3 and 4 carried out with the modified metallocene catalyst; Experiment 0 using the unmodified metallocene

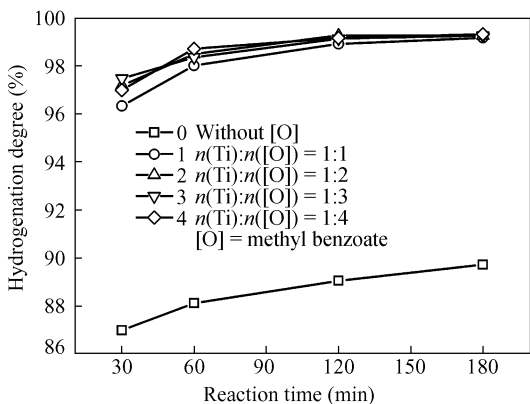


Fig. 4 The hydrogenation degree of SBS with M_n of 5.5×10^4 at Ti/100g copolymer ratio of 0.15 mmol
Experiments of 1, 2, 3 and 4 carried out with the modified metallocene catalyst; experiment 0 using the unmodified metallocene

由上述实验结果可以看出,在加入苯甲酸甲酯以后,加氢反应过程中茂钛催化剂的催化活性提高了,SBS 中的聚丁二烯段在加氢反应之后其饱和程度也明显增加了.之前,文献[12]曾报道了用苯甲酸甲酯促进茂钛催化剂,催化活性 SBS 基础胶选择性加氢制备 SEBS 的研究.其研究结果表明,对于数均分子量 5×10^4 的基础胶,在苯甲酸甲酯促进下加氢反应 180 min 时基础胶的加氢度 $\geq 98.0\%$.文献[13]也报道了以苯甲酸甲酯为促进剂,类似的加氢反应研究.它的加氢结果表明,反应 120 min 时,SBS 基础胶的加氢度还不到 93.0%.可见,我们的研究结果可大大缩短将基础胶加氢度提高到 $\geq 98.0\%$ 的反应时间,比文献

[12] 的研究结果缩短了 60 ~ 120 min;与文献[13]的研究结果不同,我们的结果表明,苯甲酸甲酯在由茂钛催化剂催化加氢制备 SEBS 的反应过程中具有明显的促进作用.可以看出,苯甲酸甲酯作为促进剂在茂钛催化剂催化 SBS 选择性加氢过程中发挥着重要的作用,加氢反应时间的大幅度缩短为使该工艺过程工业化提供了更加有力的依据.

黎复华等^[6]针对加氢度不同的 SEBS 进行了臭氧老化实验.其研究结果为,在同一实验条件下,加氢度 89% 的样品在老化 3 h 后出现明显的裂纹,而加氢度 98% 的样品在老化 100 h 后仍未出现裂纹.这说明,为了拓宽 SBS 的应用领域,将其加氢度提高至 98% 以上是一种势在必行的大趋势.

2.2 数均分子量对 SBS 加氢度的影响

如图 5 所示,在每百克干胶使用 0.3 mmolTi 催化条件下, $M_n = 5.5 \times 10^4$ 和 $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的 SBS 基础胶的加氢实验曲线存在着比较明显的差别,如加氢反应 30 min 时, $M_n = 5.5 \times 10^4$ 基础胶的加氢度明显都高于 $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的基础胶;此时 $M_n = 5.5 \times 10^4$ 基础胶的最低加氢度数值为 97.31% (实验 4),而 $M_n = 6.5 \times 10^4$ 基础胶的最高加氢度数值也只有 92.22% (实验 1).随着反应的进行,由数均分子量引起的加氢度差距在逐渐缩小,当反应 180 min 时,这种差距就不太明显了;此时 2 种基础胶的加氢度数值都在 98% 以

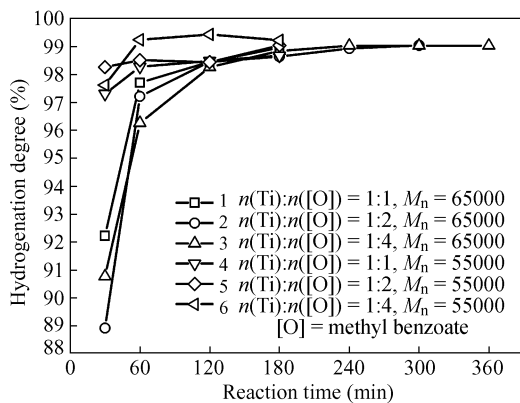


Fig. 5 The hydrogenation degree of SBS at Ti/100g copolymer ratio of 0.3 mmol
Experiments of 1, 2 and 3 carried out with the SBS basic copolymer having M_n of 6.5×10^4 ; experiments of 4, 5 and 6 carried out with the SBS basic copolymer having M_n of 5.5×10^4 ; All of the experiments carried out with the modified metallocene catalyst

上,而实验 5、6 的加氢度却已超过了 98% (分别是 99.05% 和 99.23%),说明 $M_n = 5.5 \times 10^4$ 基础胶的加氢情况在总体上还是略优于 $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的基础胶的. 由此可以看出,在每百克干胶使用 0.3 mmol Ti 催化剂条件下, $M_n = 5.5 \times 10^4$ 比 $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的 SBS 基础胶容易加氢,且前者的加氢情况好于后者.

图 6 中记录的是在每百克干胶使用 0.15 mmol Ti 催化条件下, $M_n = 5.5 \times 10^4$ 和 $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的 SBS 基础胶的加氢情况. 从中可以看出,加氢反应 30 min 时,两种基础胶加氢情况的差异还是比较明显的;此时前者的加氢度已经大于 96% 了(最低值为 96.32%, 实验 4),而后者的最高加氢度数值也只有 87.86% (实验 2). 随着反应时间的延长,这种差距在逐渐缩小,至反应 180 min 时,这种差距就变得不太明显了;此时两种基础胶的加氢度都在 98% 以上,而 $M_n = 5.5 \times 10^4$ 的基础胶以其大于 99% 的加氢度(实验 4、5、6 的加氢度分别是 99.15%、99.24%、99.3%),还是略微显示了自己的优势的. 由此可见,在每百克干胶使用 0.15 mmol Ti 催化条件下,两种数均分子量不同的 SBS 基础胶的加氢情况有所不同. 较之 $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的基础胶, $M_n = 5.5 \times 10^4$ 的基础胶进行选择性催化加氢会更容易一些,而且其总体的加氢情况也比前者要好.

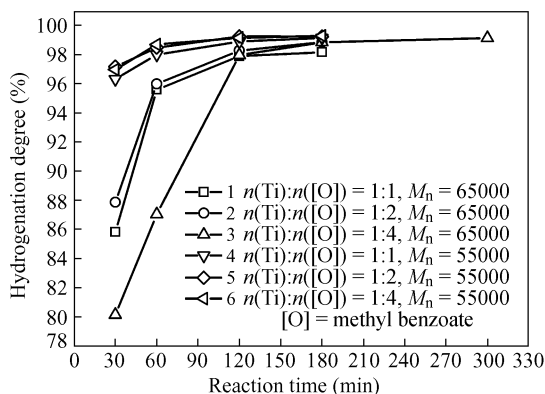


Fig. 6 The hydrogenation degree of SBS at Ti/100g copolymer ratio of 0.15 mmol

Experiments of 1, 2 and 3 carried out with the SBS basic copolymer having M_n of 6.5×10^4 ; experiments of 4, 5 and 6 carried out with the SBS basic copolymer having M_n of 5.5×10^4 ; All of the experiments carried out with the modified metallocene catalyst

SBS 基础胶的加氢反应过程,数均分子量越大则加氢反应越不太容易进行. 这种实验现象的发生,与大分子物质在溶液中发生位移的难易程度有关. 对于茂钛催化的 SBS 选择性加氢反应来说,在加入催化剂之前,要先通 H_2 于活性 SBS 基础胶中使它中止(其端基活性 Li 生成 LiH 并离开聚合物分子链变成游离状态),然后才开始催化加氢反应. 之前有人^[14~16]曾就这类实验提出如下反应机理(图 7),即聚合物中止时形成的 LiH 首先与茂钛化合物反应生成钛氢化合物($[(C_5H_5)_2TiH]$),再由钛氢化合物与双键形成一个 π -络合物,进而发生加氢反应生成饱和烃.

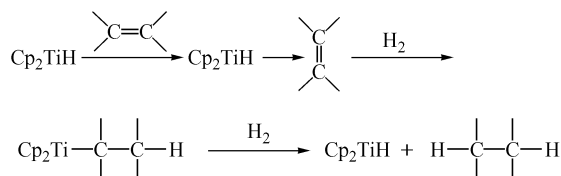
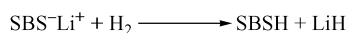


Fig. 7 The possible mechanism of selective catalytic hydrogenation

对于线形聚合物来说,在分子溶液中,分子量较小的分子链相互之间不易发生缠结,分子间发生位移会比较容易;分子量较大的分子链相互之间就容易发生缠结,进而导致分子间的相互位移比较困难^[17]. 在加氢反应的高分子溶液体系中,对于同为线形三嵌段共聚物的 SBS 基础胶分子来说, $M_n = 5.5 \times 10^4$ 的分子链就要比 $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的分子链短,相比之下,后者较前者容易发生分子链之间的缠结,就造成其分子链在溶液中的流动阻力比前者有所增加. 这样一来, $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的 SBS 分子链中的聚丁二烯双键,与作为催化活性体的钛氢化合物相接触的机会就会比 $M_n = 5.5 \times 10^4$ 的 SBS 分子链少了许多. 因此,两种不同数均分子量的线性基础胶分子在相同的反应条件下,其加氢效果出现不同也就不足为奇了.

3 结论

在茂钛催化剂催化活性 SBS 基础胶选择性加氢工艺中,以苯甲酸甲酯为促进剂,采用特定的添加方式可明显改进其加氢效果. 通过系统的研究可得出以下结论:

(1) 用活性胶在茂钛催化剂条件下进行选择

该部分实验结果表明,数均分子量制约着

性催化加氢反应(在加入催化剂之前先通氢气将活性胶中止)是一种非常可行的方法.

(2)苯甲酸甲酯是一种较好的促进剂,它能使茂钛催化剂的活性有较大程度地提高,催化剂用量为每百克干胶使用 0.15~0.3 mmol Ti 时,反应 120 min,两种丁苯共聚物中聚丁二烯段的加氢度均可达到 98%,与以前类似的研究结果相比,加氢反应时间缩短了 60~120 min.

(3)数均分子量的大小制约着 SBS 基础胶的

加氢反应过程,数均分子量越大则加氢反应越不容易进行; $M_n = 5.5 \times 10^4$ 的 SBS 反应 60 min,其加氢度就可大于 98%; $M_n = 6.5 \times 10^4$ 的 SBS 反应 120 min,其加氢度才能 $\geq 98.0\%$.

致谢 本文在撰写过程中,得到中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司研究院王玉林副总工程师、清华大学化学系张复实老师、清华大学化学系李勇老师的热心指导,在此表示衷心的感谢!

REFERENCES

- 1 Holden G, Legge N R, Quirk R, Schroeder H E. Thermoplastic elastomers. 1st ed. Translated by Fu Zhifeng(傅志峰), Li Xiaoyu(李效玉), Shi Yan(石艳). Jiao Shuke(焦书科) ed. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000. 567~584
- 2 Jin Guantai(金关泰), Jin Riguang(金日光), Tang Zongtang(汤宗汤), Chen Yaoting(陈耀庭). Thermoplastic Elastomers(热塑性弹性体). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1983. 91~99
- 3 Liu Feng(刘峰), Hong Lianggou(洪良构), Hu Chunpu(胡春圃), Ying Shengkang(应圣康). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1992, 15(1): 28~32
- 4 Yang Jingwei(杨京伟), Bao Lang(鲍浪), Xu Ruiqing(徐瑞清). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 118~121
- 5 Dong Ruxiu(董汝秀), Jin Guantai(金关泰). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 1987, 1: 32~35
- 6 Li Fuhua(黎复华), Hu Aixi(胡艾希). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2000, 23(5): 279~281
- 7 Liu Sa(刘卅), Guo Jianwei(郭建维). Synthetic Materials Aging and Application(合成材料老化与应用), 2006, 35(2): 28~32
- 8 Dai Changhua(戴长华). Science & Technology in Chemical Industry(化工科技), 1999, 7(3): 8~12
- 9 Ko Y H, Kim J Y, Hwang J M. US patent, 5910566. 1999-06-08
- 10 Ko Y H, Kim H C. U S P, US patent, 6020439. 2000-02-01
- 11 Wu Zhiyong(郭智勇). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2004, 27(4): 201~204
- 12 Shell Int Research(国际壳牌研究有限公司). China patent, 1070412A. 1993-03-31
- 13 Yueyang General Petrochemical Works Baling Petrochemical Company(巴陵石油化工公司岳阳石油化工总厂). China patent, 1166498A. 1997-12-03
- 14 Wang Jitao(王积涛), Song Licheng(宋礼成). Organometallic Chemistry(金属有机化学). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Senior Education Press(高等教育出版社), 1989. 218~219
- 15 Yoshio T, Etsuo K. J Org Chem, 1968, 33(4): 1689~1690
- 16 Li Wei(李伟), He Xiaojin(贺小进), Chen Jianjun(陈建军), Wang Aidong(王爱东), Hu Baoli(胡保利), Wu Xiaoping(吴晓萍), Wang Yu(王郁), Zhao Xiaodong(赵晓冬). Science & Technology in Chemical Industry(化工科技), 2001, 9(4): 19~23
- 17 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Revised ed(修订版). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1997. 265~266

SELECTIVE CATALYTIC HYDROGENATION OF SBS BLOCK COPOLYMER WITH METALLOCENE CATALYST ACCELERATED BY METHYL BENZOATE

YU Fujian, CHEN Jianjun, HE Xiaojin, CHEN Shuming, LI Wei, LI Chuanqing, LI Hongbo

(Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Beijing 102500)

Abstract The selective catalytic hydrogenation of living styrene-butadiene copolymer (SBS) prepared in the presence of metallocene catalyst modified by methyl benzoate was studied. The effects of factors, such as number-average molecular weight (M_n) of SBS, on the hydrogenation degree of the copolymers under different experimental conditions were discussed. The results show that when the ratio of Ti to 100 g dry copolymer is in the range of 0.15 ~ 0.3 mmol, adding methyl benzoate in a special mode can significantly improve the activity of titanocene catalyst. The hydrogenation degree of both SBS basic copolymers with M_n of 6.5×10^4 and 5.5×10^4 respectively are $< 97.0\%$ after reaction for 180 min in the case of using metallocene catalyst not modified by methyl benzoate. On the other hand, the hydrogenation degree of the same SBS samples is $\geq 98.0\%$ after reaction for 60 ~ 120 min under the condition of using the modified metallocene catalyst. In contrast with the similar researches reported before, our experiments could shorten the hydrogenation time by 60 ~ 120 min. When the ratio of Ti to 100g dry copolymer falls in the range of 0.15 ~ 0.3 mmol, the hydrogenation degree of the SBS basic copolymer is affected by magnitude of the M_n . For 30 min after the reaction, the hydrogenation degree of SBS copolymer with M_n of 5.5×10^4 is $\geq 97.0\%$ whereas that of the copolymer with M_n of 6.5×10^4 is $< 90.0\%$. The disparity in hydrogenation degree between the two SBS copolymers is gradually diminished as the hydrogenation process proceeds and becomes unobvious after reaction for 180 min. In such a case the hydrogenation degree of both SBS basic copolymers are $\geq 98\%$. The effect of every influential factor on the hydrogenation degree of the SBS copolymers is elucidated in terms of the hydrogenation mechanism.

Keywords Methyl benzoate, Accelerator, Metallocene catalyst, Styrene-butadiene block copolymer