

·研究简报·

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物新型加氢催化剂的研究*

杨京伟 鲍 浪

徐瑞清

(北京石油化工学院化工系 北京 102600) (北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

关键词 氢化 SBS, 催化加氢, 三(三苯基膦)二氯化钌

烯烃加氢得到烷烃,从化学热力学角度判断这个反应可以进行,由于氢分子相当稳定, H—H 键不易受极化的影响而断裂,实际上,如果没有催化剂的存在,反应是很难进行的.各种过渡金属,例如铂、钯、铑、钴、铱和镍等都具有未充满和不稳定的 d 电子轨道,容易吸附大量的氢并使其活化,从而很容易对许多基团进行氢化反应.钌/二烯烃/氢气反应体系就符合上述原理,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)就属二烯烃类共聚物,由于这类共聚物中存在 $C=C$ 不饱和双键,在日光、紫外光、热等环境下,其耐候性和热稳定性不好,限制了它在更广泛的应用领域里使用,改善 SBS 分子结构,即对 SBS 中间聚丁二烯软段中的 $C=C$ 双键进行氢化饱和,得到氢化 SBS(SEBS)是解决上述不足的有效方法.传统的工艺技术是用铁系、钴系、镍系等催化剂进行 SBS 加氢反应^[1~4],也有用铑金属催化剂^[5~7]进行 SBR(苯乙烯-丁二烯无规共聚物)加氢反应,国内外也有专利^[8,9]和文献^[10,11]报道用茂钛、茂钨等技术对 SBS 和二烯烃类聚合物加氢.这些催化剂体系对二烯烃类聚合物加氢可以起到很好的饱和作用,加氢度可以达到 98% 甚至达到 100%,工艺路线也比较成熟,特别是钴系、镍系催化剂体系开发的更早,应用的也最早.在铂系金属作为二烯烃类聚合物加氢催化剂的研究开发中,数钌金属报道的少,原因可能是产物易形成凝胶,反应温度相应较高所致,特别是用三(三苯基膦)二氯化钌($RuCl_2(PPh_3)_3$)/SBS/ H_2 反应体系国外文献鲜见报道,我国在 SBS 加氢反应形成 SEBS 的研究中,主要是以镍系、钴系金属为加氢催化剂,其单程转化率不高,且凝胶现象是需要加以克服解决的,钌系金属作为加氢催化剂目前报道较少.

本文采用钌催化剂体系对 SBS 进行加氢反

应,得到了令人满意的氢化 SBS,产物经表征, SBS 中 $C=C$ 双键基本被氢化饱和,其分子参数(M_n , MWD, 苯乙烯含量)均未变化,表明了钌催化剂的高活性和高选择性,避免了钴系、镍系催化剂所产生的凝胶现象.本反应体系还有待进一步改进,特别是降低催化剂用量,进一步完善金属脱除工艺.通过初始分解温度、力学性能测试表明 SEBS 耐热性和抗张强度有很大提高.产物在酒精中一次凝聚沉析,钌金属脱除率可达 80% 左右. Rh-Ru 双金属新催化剂在 SBS 加氢中比 Ru 单金属催化剂具有更高的催化活性(SBS 加氢度大于等于 98%),用量少,具有更高的研究价值.

1 三(三苯基膦)二氯化钌 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 的制备

在一反应瓶中放入 1.2148g 三苯膦,用 12mL 乙醇溶解,置于水浴中,用高纯氮气置换抽排三次.启动搅拌,加热水浴至 84℃,回流,使三苯膦全部溶解.取一小三角瓶放入 0.2023g 水合三氯化钌,加入 8mL 乙醇溶解.并倒入反应瓶中,再用 17mL 乙醇分多次将三角瓶冲洗,倒入反应瓶中,恒温反应 2h.反应液中有光泽黑色结晶析出,在高纯氮操作箱中过滤,将结晶产物用无水乙醇、无水乙醚洗涤数次,减压下干燥,得黑褐色三(三苯基膦)二氯化钌晶体.

2 三(三苯基膦)氯化铑 $RhCl(PPh_3)_3$ 的制备

$RhCl(PPh_3)_3$ 的制法同 1,产物为紫红色细晶状物.

3 SBS 加氢反应及后处理

取适量配制好的 SBS/二甲苯(或 SBS/环己烷)胶液放入氢化反应釜内,将反应釜密闭,用 N_2 气吹扫后再用 H_2 气充排三次.同时称量配制催化剂三(三苯基膦)二氯化钌或三(三苯基膦)氯化铑和三苯基膦的氯苯溶液(蒸馏后使用),用 N_2

气球压至釜体上的金属加料管内待用, 通搅拌轴冷却水, 启动搅拌, 充氢达到反应压力, 升温, 达到反应温度并恒定一段时间后, 将金属加料管内的催化剂快速加入到反应釜内, 记录时间, 并用余下的氯苯或二甲苯冲洗金属加料管, 保持压力温度恒定, 反应 5~11h. 反应过程中可以取出胶样, 待处理后分析用. 反应完毕, 停止加热, 通夹套冷却水, 釜内降温至 50℃ 左右出料. 胶液在乙醇中凝聚析出, 在 40℃ 恒温真空烘箱中干燥.

4 不同催化剂对 SBS 加氢反应的影响

研究了用 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 和 Rh-Ru 双金属催化剂分别对以二甲苯和环己烷为 SBS 溶剂的加氢反应, 结果表明, 1) 无论是以二甲苯或环己烷为溶剂, 加氢度均随催化剂浓度增加而提高; 2) 相同催化剂浓度下, Rh-Ru 催化剂和 Rh 催化剂的加氢活性相当, 其加氢度相同, Ru 催化活性较低, 达到相同加氢度时所需浓度高; 3) 相同加氢度情况下 Rh 催化剂用量比 Ru 少得多, 其原因除了 Rh 催化剂活性高以外, 与加氢温度有关. 因为 Rh 催化剂的最佳使用温度是 130~145℃ (与氢压有关), Ru 催化剂最佳使用温度是 145~160℃ (与氢压有关). 本加氢反应在 130℃, 有利于 Rh 催化剂活性的发挥; 4) 作为 SBS 溶剂, 二甲苯的加氢度比环己烷略高.

5 相同催化剂对不同 SBS 的影响

研究 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 对中等含量乙烯基 SBS 加氢反应的同时, 又对几种不同牌号的工业产品 SBS 进行了加氢反应的研究, 结果表明, (1) 相同条件下对不同牌号 SBS 加氢均得到高加氢度 SEBS, 但是乙烯基含量高的 SBS, 其加氢度最高 (工业牌号 SBS 中 1,2-结构含量小于 8%). 由于 1,2-结构易被加氢, 其加氢速率快, 所以乙烯基含量高的总加氢速率快, 在相同时间内, 加氢度高; (2) 对工业牌号 SBS 加氢, 表明产品可以溶解后直接加氢, 不需精制, 而且加氢产物均无凝胶, 但加氢产物较硬, 因中间软段大部分成聚乙烯结构. 这里只是考察本催化剂体系对工业产品 SBS 能否直接加氢, 有无凝胶而已.

6 加料方式对 SBS 加氢反应的影响

SBS 加氢是 SBS、 H_2 和催化剂共存时才能发生反应, 在实际操作中有不同的加料顺序. 如 1) 先加 SBS 胶液和催化剂并加入氢气, 开始升温, 达到反应温度开始记时; 2) 先加 SBS 胶液和氢气

或先加 SBS 胶液和催化剂, 然后升温, 达到反应温度再加催化剂或氢气, 开始记时. 结果表明加料方式 1) 的特点在于随温度升高, 在达到反应温度前, 加氢反应已开始, 部分 $\text{C}=\text{C}$ 被加氢, 随温度逐渐升高, 反应速率随之提高, 在相同反应时间内也能达到高加氢度 (96.4%); 加料方式 2) 的特点是, 在反应温度前加氢速率为零, 在达到反应温度时加入催化剂, 反应立即开始, 而且加氢速率很快, 可在较短时间达到相同加氢度. 在方式 2) 中, 先加 SBS 胶液和催化剂. 升温到反应温度加入氢气开始反应. 如果 Ru 催化剂在高温下加氢活性有衰减, 则不利. 可见, 加料方式 2) 中先加 SBS 和氢气, 达到反应温度再加催化剂的方式较好.

7 催化剂浓度对加氢反应的影响

当 SBS 浓度一定 (即 $[\text{C}=\text{C}]$ 浓度一定), 其它条件相同时, 考察 Ru 催化剂浓度对 SBS 加氢度的影响, 结果表明, 随 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 浓度的提高, SEBS 的加氢度增大, 说明催化剂浓度增加, 反应活性中心数目相应增加, 致使反应速率提高, 加氢度也相应提高.

8 SBS 浓度对加氢反应的影响

当 Ru 催化剂一定时, 改变 SBS 浓度, 即改变体系中 $[\text{C}=\text{C}]$ 浓度或 $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}]$ 比值, 考察对加氢度的影响, 结果表明, 随 SBS 浓度 $[\text{C}=\text{C}]$ 从 0.23mol/L 增加到 0.56mol/L, 其加氢度几乎无变化, 其原因是 Ru 催化剂浓度较大所致. 在上述浓度范围内, $[\text{C}=\text{C}]$ 对最终加氢度影响不大, 但是对其加氢反应速率会有影响. 随着 $[\text{C}=\text{C}]$ 增大, 其加氢速率是增大的.

9 温度对 SBS 加氢反应的影响

对于 $\text{SBS}/[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]/\text{PPh}_3/\text{H}_2$ 体系来讲, 温度是影响反应的主要因素之一. 温度对 SBS 加氢反应的影响表明, 在 120℃ 至 160℃ 范围内 SBS 的加氢度随反应温度升高而增大. 但逐渐减缓. 研究表明, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 络合催化剂的分解温度较高, 对丁腈橡胶 (NBR) 加氢时, 其使用温度在 145~160℃, 两者是一致的.

10 压力对 SBS 加氢反应的影响

SBS 加氢反应的主要反应物之一是氢气, 所以 SBS 加氢是在溶液中的气-液相催化加氢反应, 溶液中的氢气浓度与氢气压力成正比, 氢气与 SBS 反应后, 溶液中溶解的氢气减少, 气相氢则不断补充, 使釜内氢气压力下降, 所以要及时补充氢

气,以维持氢压基本恒定.搅拌除了使反应体系物料均匀外,还有利于氢气及时溶于溶液中.氢压对加氢反应的影响表明,随氢气压力增大,产物 SEBS 的加氢度增大.

11 时间对 SBS 加氢反应的影响

反应时间与 SBS 加氢度的关系可以了解该条件下加氢速率随时间的变化规律,结果表明,150℃下加入催化剂,反应立即开始,反应初期,[C=C]含量相对很大,反应速率很快,直线很陡,15min 左右,加氢度达 65%.随 [C=C] 含量减少,反应速率也减缓.3h 后,加氢率变化越来越小,曲线趋于平缓.改变加氢条件将催化剂浓度变小 $\{[Ru]/[C=C]=0.003(\text{mol 比})\}$,氢压减少 ($P=0.8\text{MPa}$),延长反应时间,结果发现从 7h 到 11h,加氢度仅增加 2%,说明用延长反应时间获得高加氢度的方法是不可取的.

12 溶剂对反应的影响

由于 $RuCl_2(PPh_3)_3$, 催化剂在二甲苯中溶解性不如在氯苯中好.将氯苯作为催化剂的溶剂,加氢反应的溶剂就成为混合溶剂.氯苯/二甲苯比例对加氢度的影响表明,混合溶剂中氯苯含量增大,其加氢度增加,同时 Ru 催化剂浓度大时,其影响也大.因为 $RuCl_2(PPh_3)_3$, 在氯苯中溶解度好,氯苯多使催化剂在 SBS 胶液中分散均匀,同时氯苯可能有溶剂化作用,甚至参与络合,有利于催化剂活性提高.溶剂作用还有待进一步研究.

13 SBS 和 SEBS 微观结构的测定

从 IR 谱图 1 中可以看出,0# 为 SBS 原胶,在 911cm^{-1} 处有强的 1,2-结构峰, 967cm^{-1} 处有很强的反 1,4-结构峰,随着加氢度从 12.8% 提高到 33.1%,可以看出,1,2-结构的峰高逐渐减弱趋于零.而反 1,4-结构的峰高变化较小,说明 1,2-结构先加氢,并且被完全饱和,同时在 1375cm^{-1} 处有 CH_3 峰逐渐增强,而 1,4-结构后加氢,当加氢度达到 97% 时(8#), 967cm^{-1} 处反 1,4-结构峰基本消失,说明聚丁二烯段已基本被饱和.从 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 2 中可以看出, $\delta=5.0$ 处的 A_1 峰为 1,2 结构, $\delta=5.4$ 处的 A_2 峰为 1,4-结构.随着加氢度从 0 到 33%,1,2-结构峰高降低,到 50% 时峰消失,而 1,4-结构还有峰,说明 1,2-结构先加氢,1,4-结构后加氢,到 97% 时 1,4-结构峰完全消失,可见聚丁二烯段已被饱和.

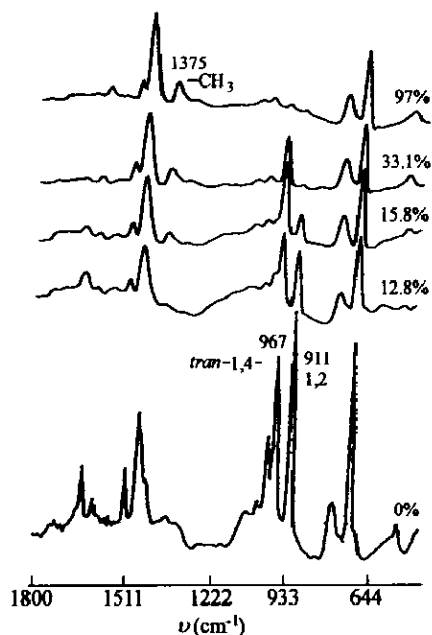


Fig. 1 IR spectra of hydrogenated SBS

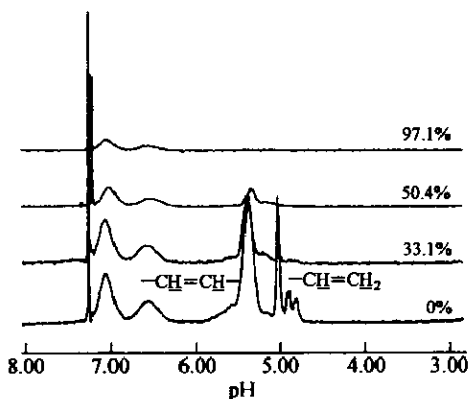


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}(80\text{MHz})$ spectra of hydrogenated SBS

14 SBS 和 SEBS 的玻璃化转变温度 (T_g) 和初始分解温度 (IDT) 的测试

氢化前后 SBS 的玻璃化转变温度由下面的图 3 可以得到,它们均有两个不同的玻璃化转变温度,这是典型嵌段共聚物的物征.图 3 中 $T_g(1)$ 为 SBS 或 SEBS 中间软段的玻璃化转变温度,对氢化前后的 SBS 而言, $T_g(1)$ 分别为 -72.6°C 和 -54.4°C , 提高 18.2°C , 这是由于聚丁二烯变为聚丁烯-1 和聚乙烯结构所致,仍保持良好的弹性; $T_g(2)$ 为 SBS 或 SEBS 两端硬段的玻璃化转变温度,氢化前后 SBS 的 $T_g(2)$ 分别为 83.3°C 和 85.9°C , 基本没有变化说明聚苯乙烯硬段加氢前后未受影响,见表 1.

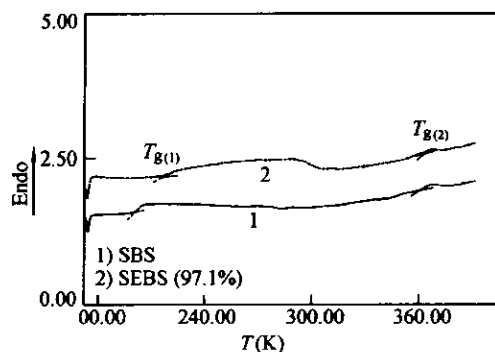


Fig. 3 The DSC curves of hydrogenated SBS

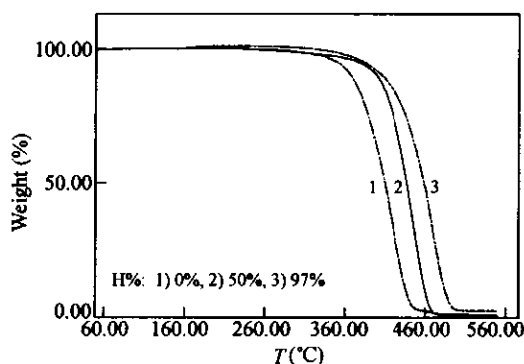


Fig. 4 TG curves of hydrogenated SBS

Table 1 Data taken from the cooling DSC curves of hydrogenated SBS

No.	Polymers	$T_g(1)$	$T_g(2)$
1	SBS	-72.6	83.3
2	SEBS	-54.4	85.9

Table 2 Data taken from the TG curves of hydrogenated SBS

No.	Polymers	H(%)	IDT(°C)
1	SBS	0	368
2	SEBS-1	50	405
3	SEBS-2	97	415

图 4, 表 2 是热重分析结果, 也可以看到, 氢化前后的 SBS 起始分解温度(IDT)随加氢度的提

高而增加, 加氢度 50% 时, 耐热性提高 37°C, 加氢度 97%, 耐热性提高 47°C.

REFERENCES

- 1 Xue Lianbao(薛联宝), Jin Guantai(金关泰). Theory and Apply of Anionic Polymerization(阴离子聚合的理论和应用). Beijing(北京): Press of China Friendship(中国友谊出版社), 1995. 115~262
- 2 Zhao Hong(赵红). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1995, 18(5): 271~275
- 3 Gillion L R. Macromolecules, 1989, (22): 662
- 4 Holden G. Rubber World, 1978, (8): 18~21
- 5 Xiang Yao Guo. J M C, 1990, (63): 279~298
- 6 Xiang Yao Guo. J M C, 1992, (72): 193~208
- 7 McManus N T, Rempel G L. J M S-Rev Macromol Chem. Phys., 1995, c35(2), 239~285
- 8 Toshio Teramoto. U S P, US 4980421. 1990-05-17
- 9 SHELL(国际壳牌公司). China patent, CN 1070412A. 1993-11-02
- 10 Marjorie Walker. Eurchem, News, 1992, 58(1528): 19
- 11 Jennifer Shearman. Chem Engng, 1992, 99(8): 61

NEW HOMOGENEOUS CATALYTIC HYDROGENATION RESEARCH OF STYRENE-BUTADIENE-STYRENE TRIBLOCK COPOLYMERS

YANG Jingwei, BAO Lang

(Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102600)

XU Ruiqing

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Hydrogenation of SBS using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ as catalyst and PPh_3 as ligand was studied for the first time. Hydrogenated Degree of hydrogenation of SEBS reaches 98%. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ which was used as catalyst has high activity and high selectivity (phenyl is not hydrogenated), and gel will not be formed. The band of $\text{C}=\text{C}$ was saturated. So that $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ has high selectivity. It is shown that the thermal resistance was improved greatly by initial decomposition temperature. Rh-Ru double metal new catalytic system has higher activity than Ru single metal system in hydrogenation of SBS.

Key words Hydrogenated styrene-butadiene triblock copolymers, Catalyst hydrogenation, Tris-(triphenylphosphine)ruthenium(II) chloride