

SBS 选择性催化加氢动力学研究

梅 铭¹ 李 蕾^{1*} 张红星²

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 巴陵石油化工有限公司, 湖南 岳阳 414014)

摘 要: 以双环戊二烯二氯化钛(Cp_2TiCl_2)为主催化剂, 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为助催化剂研究了苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物选择性催化加氢动力学。在 76 °C、适宜的氢气压力以及主、助催化剂浓度下进行 SBS 加氢动力学研究得到动力学方程为 $-\frac{d[\text{c}(\text{C}=\text{C})]}{dt} = k_c^1 (\text{C}=\text{C}) p^{1.12} (\text{H}_2) c^1 (\text{Ti}^*) c^{-2} (\text{DMP})$, 相应的在 70 ~ 84 °C 范围内加氢反应活化能为 83.48 kJ/mol。对加氢产物微观结构分析表明该催化体系加氢效率高, 选择性高, 且对 SBS 中 PB 链段 1,2-结构和反式 1,4-结构先加氢, 并且达到完全饱和。

关键词: 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物; 双环戊二烯二氯化钛; 催化加氢; 动力学

中图分类号: TQ316.6

苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物(SBS)是热塑性弹性体中产量最大的种类之一, 主要用于橡胶制品、胶黏剂以及沥青和树脂改性剂等。但 SBS 中聚丁二烯链段含有的不饱和双键在空气中易受到氧气、臭氧和紫外线的作用而发生热老化、黄变等, 使其应用范围受到限制。进行 SBS 选择性加氢是解决这一问题的主要改性方法之一。早期 SBS 加氢采用催化剂体系主要为镍钴系^[1], 80 年代 Kishimoto^[2]首先提出用茂金属催化加氢, 因其具有催化活性高、浓度低、用量少、反应条件温和、加氢度高和加氢反应重现性好等优点, 得到广泛关注^[3-5], 但关于茂钛系催化剂催化 SBS 加氢动力学研究尚鲜见报道^[6]。

1 实验部分

本实验在巴陵石油化工有限公司合成橡胶厂完成, 实验所用原材料及实验方法同文献[7]。

采用德国 Bruker AV-600 型核磁共振仪对加氢产物进行微观结构分析。

2 结果与讨论

2.1 SBS 浓度对加氢反应速率的影响

前期大量实验结果表明, 在一定条件下, 加氢反

应进行 2.0 h 后, SBS 加氢胶中 PB 链段加氢度可达 95.0 % 以上, 而 PS 链段加氢度则低于 5.0 %, 说明茂金属催化剂体系对 PB 链段具有较高的加氢选择性^[4,7], 因此 SBS 加氢的实质是对 PB 链段中碳碳双键的加氢, 用 $\text{c}(\text{C}=\text{C})$ 双键表示 SBS 胶液物质的量浓度, SBS 加氢经验速率方程可以表示为

$$-\frac{d[\text{c}(\text{C}=\text{C})]}{dt} = k_c (\text{C}=\text{C}) p (\text{H}_2) c (\text{Ti}^*) c (\text{DMP}) \quad (1)$$

式中 k 为反应速率常数, $\text{c}(\text{C}=\text{C})$, $p(\text{H}_2)$, $\text{c}(\text{Ti}^*)$, $\text{c}(\text{DMP})$ 分别表示 SBS 胶液的浓度、氢气压力(MPa)、主催化剂活性物种及助催化剂的浓度, , , 分别为相应组分的反应级数。

由公式(1)可知, 要求出经验速度方程反应级数, , , , 需选定一定的实验条件进行加氢反应, 本实验研究过程中设定反应的基本条件如下: 胶液浓度为 0.245 mol/L, 反应温度为 76 °C, 反应压力为 1.40 MPa, 搅拌转速为 500 r/min, 活性钛浓度为 0.23 mmol/L, 助催化剂浓度为 0.13 mmol/L, Li-Ti 物质的量比为 25, 聚合物中苯乙烯链节与丁二烯链节质量比为 3/7。具体过程中采取改变其中一个反应条件来求取对应变量的反应级数。

在一定温度下, 若在加氢过程中保持氢压不变, 且主催化剂及助催化剂浓度一定, 仅改变 SBS 胶液的浓度, 则可令

$$k_c = k_p (\text{H}_2) c (\text{Ti}^*) c (\text{DMP}) \quad (2)$$

可知式(2)中 k_c 为一常数, 则(1)式简化为

收稿日期: 2003-12-23

基金项目: 巴陵石油化工有限公司(268088)

第一作者: 男, 1975 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: lilei@mail.buct.edu.cn

$$-\frac{d[c(C\equiv C)]}{dt}=k\,c\,(C\equiv C)$$

若设 $\alpha = 1$, 则上式积分后变为

$$-\ln(1-x)=k\,t \tag{3}$$

式中 x 为加氢度, 制备不同初始浓度的 SBS 基础胶进行加氢, 并在不同反应时间取样测其加氢度 x , 分别作 $x \sim t$ 及 $-\ln(1-x) \sim t$ 曲线, 如图 1 所示。

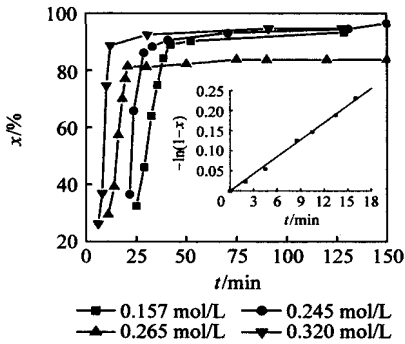


图 1 不同 SBS 浓度下加氢反应加氢度 (x) ~ 反应时间 (t) 及 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系曲线

Fig. 1 Curves of hydrogenation degree(x) versus different SBS concentrations and time at $-\ln(1-x)$ versus time

由图 1 可知, 随着 SBS 浓度的升高, 加氢反应速率加快, 且在反应前期, 加氢度急剧上升, 然后逐渐变缓。图 1 还表示出了 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系曲线, 由此可知 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系为直线关系, 直线的斜率即为表观速率常数 k , 表明在上述反应条件下, 加氢速率与 SBS 浓度呈一级关系, 说明 $\alpha = 1$ 的假设是正确的。

SBS 基础胶浓度过高, 反应体系黏度上升很快, 不利于氢气的溶解和扩散, 并且对设备的要求也随之提高, 从加氢基础胶实际生产出发, 适宜的 SBS 浓度应不大于 0.32 mol/L。

2.2 系统氢压对加氢速率的影响

上述可知, 加氢速率方程中 SBS 的反应级数为 1, 为进一步研究系统氢压对加氢反应的影响, 可将(3)式记为

$$-\ln(1-x)=k\,(H_2)\,t \tag{4}$$

其中 $k\,(H_2)=k\,p\,(H_2)\,c\,(Ti^*)\,c\,(DMP) \tag{5}$

保持温度、催化剂用量不变的情况下改变氢气压力进行加氢, 则每一氢压下的 $k\,(H_2)$ 为常数。现改变不同的氢压, 并在每一个氢压下取样测得不同时间的加氢度 x , 作 $x \sim t$ 曲线及 $-\ln(1-x) \sim t$ 曲线, 如图 2 所示。

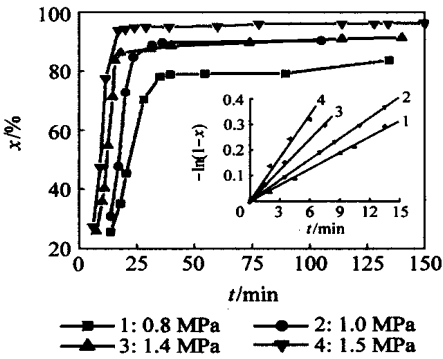


图 2 不同氢气压力下加氢度 (x) ~ 反应时间 (t) 及 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系曲线

Fig. 2 Curves of hydrogenation degree(x) at different reaction pressures versus time and $-\ln(1-x)$ versus time

同时得出 4 个氢压下的直线斜率列于表 1。

表 1 不同氢压下加氢反应表观速率常数

Table 1 Apparent reaction rate constants at different hydrogen pressures

$p\,(H_2)/\text{MPa}$	$k\,(H_2)/\text{min}^{-1}$
0.8	0.02094
1.0	0.02717
1.4	0.04026
1.5	0.05643

由图 2 和表 1 可知, 随氢气压力增加, 曲线斜率增大, 即表观速率常数 $k\,(H_2)$ 增大, 为求出反应级数, 可对(5)式两边取对数, 则有 $\ln k\,(H_2)=\ln(k\,c\,(Ti^*)\,c\,(DMP))+\ln p\,(H_2)$, 作 $\ln k\,(H_2) \sim \ln p\,(H_2)$ 曲线, 如图 3 所示, 直线的斜率即为反应级数。

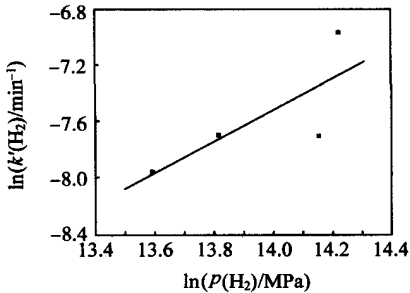


图 3 $\ln k_2 \sim \ln p_{H_2}$ 关系曲线

Fig. 3 Curve of $\ln k\,(H_2)$ versus $\ln p\,(H_2)$ for SBS hydrogenation

计算得到氢压的反应级数约为 1.12, 与文献

[3]报道的结果 $\alpha = 0$ 不一致,说明不同的催化剂体系其加氢反应机理有所不同,有待进一步研究。

由上述可知,在一定范围内提高体系压力,有利于提高加氢反应速率。但压力过高,加氢反应速率加快,加氢过程放出的热量将导致反应釜内胶液局部过热,易使主催化剂活性物种失活,使双键加氢度降低,所以适宜的加氢反应压力为 1.0 ~ 1.4 MPa。

2.3 主催化剂浓度对加氢速率的影响

仅改变主催化剂浓度,并保持其它反应条件不变,这时可将速率方程(3)记为

$$-\ln(1-x) = k(Ti^*)t \quad (6)$$

$$其中 \quad k(Ti^*) = k_p(H_2)c(Ti^*)c(DMP) \quad (7)$$

选取四个不同主催化剂浓度下加氢,测得不同时间的加氢度 x ,并作 $x \sim t$ 曲线及 $-\ln(1-x) \sim t$ 曲线,如图 4 所示,可得到四个不同的斜率 $k(Ti^*)$,列于表 2,可见催化剂浓度越大,直线斜率越大。

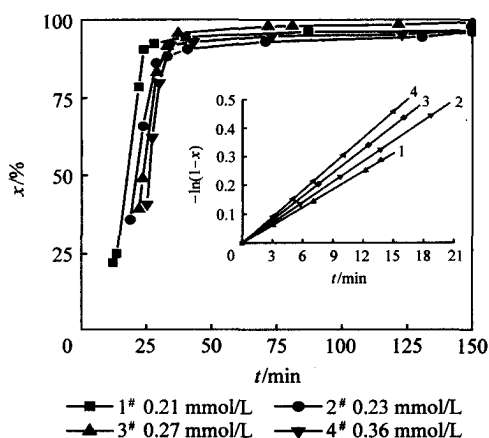


图 4 不同主催化剂浓度下加氢反应加氢度(x)~反应时间(t)及 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系曲线

Fig. 4 Curves of hydrogenation degree(x) versus time at different catalyst concentrations and $-\ln(1-x)$ versus time

表 2 不同主催化剂浓度下加氢反应的表现速率常数

Table 2 Apparent reaction rate constants at different catalyst concentrations

$c_{Ti^*}/(mmol/L)$	k_{Ti^*}/min^{-1}
0.21	0.02055
0.23	0.02369
0.27	0.02720
0.36	0.03053

对(6)式两边取对数

$$\ln k(Ti^*) = \ln(k_p(H_2)c(DMP)) + \ln c(Ti^*)$$

作 $\ln k(Ti^*) \sim \ln c(Ti^*)$ 直线,如图 5 所示,斜率即为 α 。

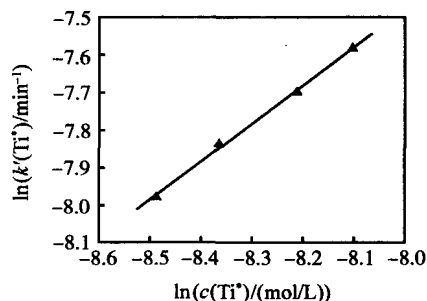


图 5 $\ln k(Ti^*) \sim \ln c(Ti^*)$ 关系曲线

Fig. 5 Curve of $\ln k(Ti^*)$ versus $\ln c(Ti^*)$ for SBS hydrogenation

求得主催化剂的反应级数为 1.0,这表明在实验条件下加氢反应速率与催化剂浓度的一次方成正比。通常催化剂在加氢过程中并不消耗,但反应活性中心数正比于催化剂浓度,因此相同条件下加氢速率也随催化剂浓度增大而增大。

2.4 助催化剂浓度对反应速率的影响

在固定其它反应条件下,仅改变助催化剂浓度,则速率方程(3)为

$$-\ln(1-x) = k(DMP)t \quad (8)$$

$$其中 \quad k(DMP) = k_p(H_2)c(Ti^*)c(DMP) \quad (9)$$

在不同助催化剂浓度下加氢,测得不同时间下的加氢度 x ,作 $x \sim t$ 曲线及 $-\ln(1-x) \sim t$ 曲线,如图 6 所示。

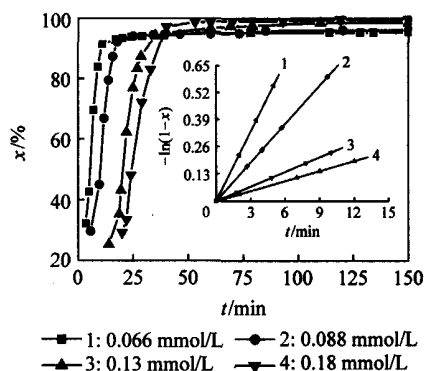


图 6 不同助催化剂浓度下 SBS 加氢度(x)~时间(t)及 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系曲线

Fig. 6 Curves of hydrogenation degree(x) versus time at different cocatalyst concentrations and $-\ln(1-x)$ versus time

对(9)式两边取对数,有

$$\ln k \text{ (DMP)} = \ln (k_p \text{ (H}_2\text{)} c \text{ (Ti}^*\text{)} + \ln c \text{ (DMP)}$$

作曲线 $\ln k \text{ (DMP)} \sim \ln c \text{ (DMP)}$,如图 7 所示,斜率即为 。

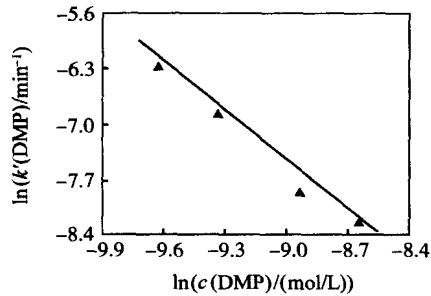


图 7 $\ln k \text{ (DMP)} \sim \ln c \text{ (DMP)}$ 关系曲线
Fig. 7 Curve of $\ln k \text{ (DMP)}$ versus $\ln c \text{ (DMP)}$ for SBS hydrogenation

由图 7 得到 为 - 2 ,表明在实验条件下助催化剂对 SBS 的加氢反应级数为 - 2 。分析图 6 可知,助催化剂用量少时,初始的加氢反应速率较快,助催化剂用量增大时,初始加氢反应速率反而下降,表明助催化剂实际上是一种保护型助催化剂^[3,4] ,它的存在能有效调节加氢反应的进行。

2. 5 加氢反应温度对加氢速度的影响

在其它条件相同的情况下仅改变反应体系温度,相应的加氢速率方程(3)可记为

$$-\ln(1-x) = k t \tag{10}$$

其中, $k = k_p \text{ (H}_2\text{)} c \text{ (Ti}^*\text{)} c \text{ (DMP)}$

选取几个不同反应温度进行加氢反应,测得不同时间下的加氢度 x ,作出 $x \sim t$ 及 $-\ln(1-x) \sim t$ 曲线,得到不同温度下的反应速率常数 k ,列于表 3。

表 3 不同反应温度下表观反应速率常数
Table 3 Apparent reaction rate constants at different reaction temperatures

$T/$	k / min^{-1}
70	0.019 74
74	0.023 70
76	0.026 43
78	0.033 73
81	0.048 62

由阿累尼乌斯方程: $k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
两边取对数
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

作 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 直线,如图 9 所示,其斜率为 $-\frac{E_a}{R}$,即可求出活化能 E_a 。

由图 8 可知,随着温度升高,加氢速率加快,由图 9 得到反应活化能为 83. 48 kJ/ mol。

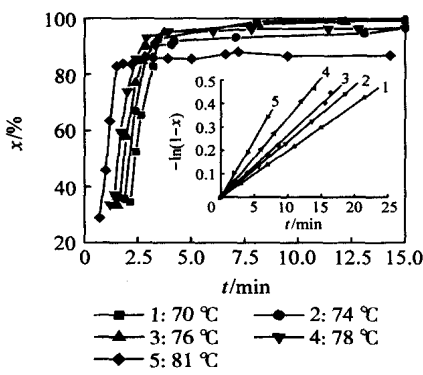


图 8 不同反应温度下加氢度 (x) ~ 反应时间 (t) 及 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系曲线
Fig. 8 Curves of hydrogenation degree(x) versus time at different temperatures and $-\ln(1-x)$ versus time

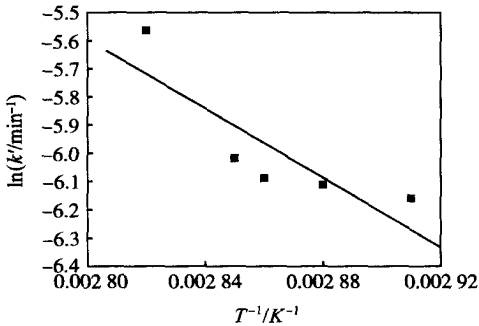


图 9 $\ln k \sim 1/ T$ 关系曲线
Fig. 9 Curve of $\ln k$ versus $1/ T$ for the SBS hydrogenation

3 SBS 和 SEBS 微观结构分析

利用 600 MHz 核磁共振仪对上述加氢中间产物进行了分析^[8] ,如图 10 所示,6. 472 ~ 7. 116 为苯环上质子的化学位移;5. 573 ~ 5. 357 处对应 1, 4-结构双键上质子的化学位移,其中 5. 573 对应反式 1, 4-结构质子的化学位移,5. 427 ~ 5. 357 对应顺式 1, 4-结构质子的化学位移,4. 995 ~ 4. 953 对应的是 1, 2-结构双键上三个质子的化学位移。

由图 10 可见,利用高分辨率核磁共振仪能将聚合物 SBS 中不同结构的不饱和双键完全分离开,同时由图也可看出 6. 472 ~ 7. 116 处的苯环质子随

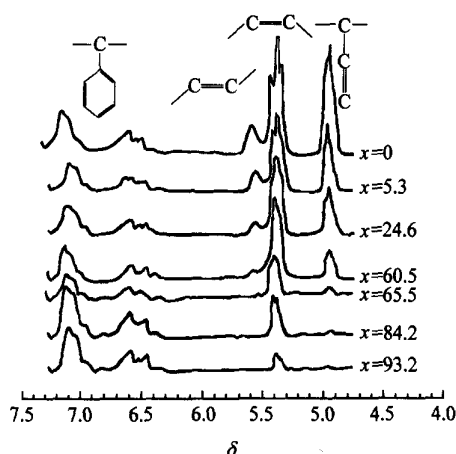


图 10 SBS 加氢产物的¹H-NMR 谱图

Fig. 10 ¹H-NMR spectra of hydrogenated reactants

随着加氢度(x)的增加几乎不变,表明苯环未加氢,说明该催化体系选择性高,4.995~4.953 处的 1,2-结构峰则随加氢度提高逐渐减弱趋于零,而 5.573~5.357 处的 1,4-结构峰,其中 5.573 处的反式 1,4-结构与 1,2-结构相似,也随着加氢度提高逐渐减弱趋于零,但 5.427~5.357 处的顺式 1,4-结构峰则随着加氢度提高变化较小,说明 1,2-结构和反式 1,4-结构先加氢,并且完全饱和。此外反式 1,4-结构反应活性应当较顺式 1,4-结构差^[6],而实验结果却相反,说明加氢过程中除动力学因素外,还存在其它影响反应进程的因素,因而有待进一步研究。

4 结论

对 SBS 加氢反应研究得到如下经验速率方程

$$-\frac{d[c(C=C)]}{dt} = kc^1(C=C) p^{1.12}(H_2) c^1(Ti^*) c^{-2}$$
 (DMP),相应的在 70~84 范围内加氢反应活化能为 83.48 kJ/mol。分析表明 SBS 中 PB 链节 1,2-结构和反式 1,4-结构先加氢,并且达到完全饱和。

参 考 文 献

- [1] Charles W Strobel. Hydrogenation of polymers [P]. USA,3646142. 1972-02-29
- [2] Yasushi Kishimoto, Hideo Morita. Method for hydrogenation of polymer [P]. JPN, 58-186983. 1983-10-07
- [3] 李伟,贺小进,陈建军,等.二氯二茂钛用于丁苯嵌段共聚物加氢的研究[J].化工科技,2001,9(4):19-23
- [4] 尹绍明,李望明,梁红文,等.一种含共轭二烯烃聚合物的选择氢化方法[P].中国专利,1166498A. 1997-12-03
- [5] 陆逸,徐瑞清,金关泰,等.丁苯嵌段共聚物的氢化反应研究[J].北京化工学院学报,1982,9(3):103-113
- [6] 张云云,郭昕,岳冬梅,等. Rh-Ru 双金属催化剂的 NBR 加氢动力学研究[J].北京化工大学学报,2000,27(4):56-58
- [7] 张红星,宁朝晖,黄丽芳.苯乙烯类热塑性弹性体部分双键氢化研究[J].弹性体,2003,13(2):22-25
- [8] 吴蕙君,陈良,杨珊芝,等.有机化学[M].上海:华东师范大学出版社,1995,178-201

Kinetic studies of SBS catalytic hydrogenation with high selectivity

Mei Ming¹ Li Lei¹ Zhang Hong-xing²

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Balin Petrochemical Technology Co. Ltd, Hu'nan Yueyang 414014, China)

Abstract: The kinetic behavior of hydrogenation of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymers (SBS, S/B = 3/7, linear) using the bis-(cyclopentadienyl) titanium dichloride (Cp_2TiCl_2) as a catalyst and dimethyl (σ) phthalate (DMP) as a cocatalyst was systematically studied. It was showed that the catalysts had a high activity and a high selectivity with phenyl not being hydrogenated. The kinetics equation of hydrogenation, which was obtained with proper concentrations of the catalyst and the cocatalyst at 76 °C and under proper H_2 pressure, was

$$-\frac{d[c(C=C)]}{dt} = kc^1(C=C) p^{1.12}(H_2) c^1(Ti^*) c^{-2}(DMP)$$
 , and the activation energy of hydrogenation between 70~84 °C was 83.48 kJ/mol. The structures of the products were also studied by ¹H-NMR spectra. The result indicated that 1,2-PB units and trans-1,4-PB units were hydrogenated prior to cis-1,4-PB units, and were fully hydrogenated.

Key words: styrene-butadiene living copolymer; bis-(cyclopentadienyl) titanium dichloride; catalytic hydrogenation; kinetics (责任编辑 曾宪玉)