

精细化工®

FINE CHEMICALS

- ❶ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ❷ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ❸ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ❹ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



扫描二维码关注我们

《精细化工®》编辑部

地址：大连市高新区黄浦路201号

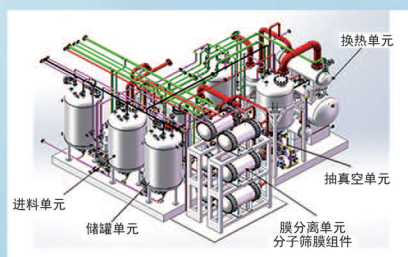
电话：0411-84699773/84685669

E-mail: jxhgjb@126.com



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

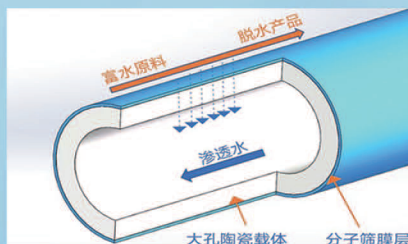


国家自然科学二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

Ni/ γ -Al₂O₃ 催化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物加氢

周浩浩¹, 郭 方¹, 荣泽明^{1*}, 侯召民¹, 苏东宁^{1,2}

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 大连长兴催化科技有限公司, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为原料、碳酸铵为沉淀剂, 采用沉积-沉淀法制备了 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 将其应用于苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS) 嵌段共聚物催化加氢。通过 XRD、TEM、XPS、¹H NMR 和 DSC 对催化剂和产物进行了表征。考察了载体种类、Ni 理论负载量 (以载体质量为基准, 下同)、反应条件对 SIS 加氢反应的影响。结果表明, 以 γ -Al₂O₃ 为载体并负载 10% 的 Ni 为催化剂、环己烷为溶剂、反应温度为 140 °C、反应压力为 1 MPa、反应时间 3.0 h 的条件下, 催化剂具有最优活性, 聚异戊二烯嵌段加氢度达到 85%, 副反应苯环的加氢度 < 10%。

关键词: 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物; Ni/ γ -Al₂O₃; 非均相催化; 催化技术

中图分类号: TQ316.2; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0872-09

Hydrogenation of styrene-isoprene-styrene block copolymer catalyzed by Ni/ γ -Al₂O₃

ZHOU Haohao¹, GUO Fang¹, RONG Zeming^{1*}, HOU Zhaomin¹, SU Dongning^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Dalian Changxing Catalytic Technology Co., LTD., Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared from deposition-precipitation of γ -Al₂O₃ and ammonium carbonate, then used in the catalytic hydrogenation of styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymers. Both the catalysts and products obtained were characterized by XRD, TEM, XPS, ¹H NMR and DSC. The effects of support type, theoretical loading amount of Ni (based on the mass of support, the same below) and reaction conditions on the hydrogenation of SIS were investigated. The results showed that Ni/ γ -Al₂O₃ with 10% theoretical loading amount of Ni exhibited the best activity and selectivity, and the hydrogenation degree of polyisoprene reached 85% and that of benzene ring in the side reaction was less than 10% under the conditions of cyclohexane as solvent, reaction temperature 140 °C, reaction pressure 1 MPa and reaction time 3.0 h.

Key words: styrene-isoprene-styrene; Ni/ γ -Al₂O₃; heterogeneous catalysis; catalytic technology

聚苯乙烯 (PS) 聚合物高温下呈现可塑性, 易加工成型。聚异戊二烯 (PI) 聚合物室温下保持橡胶的高弹性。苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS) 嵌段共聚物是 PS 和 PI 按照 ABA 方式嵌段制备的兼具弹性和塑性的热塑性弹性体, 被广泛应用于热熔胶、压敏胶、医用材料、汽车配件、生活用品等方面,

诸多领域中已替代传统橡胶制品^[1]。然而, SIS 中聚异戊二烯段的 C=C 键在应用时容易受到氧气、臭氧和紫外线的作用发生热老化, 严重影响聚合物产品的使用寿命。将 SIS 聚合物中的 C=C 键选择性加氢是解决这一问题的有效途径^[2], 将极大提高产品的耐老化性能。

收稿日期: 2023-03-27; 定用日期: 2023-06-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230243

基金项目: 国家重点研发计划专项项目 (2019YFC1803804-03); 中央高校基本科研业务费专项资金 (DUT2022TB10); 辽宁省自然科学基金项目 (2020-MS-17)

作者简介: 周浩浩 (1994—), 男, 硕士生, E-mail: 778202726@qq.com。联系人: 荣泽明 (1979—), 男, 副教授, E-mail: zeming@dlut.edu.cn。

目前, SIS 加氢常用的催化剂主要分为均相和非均相两类。均相催化剂的相关研究较多,它们可在较温和的反应条件下实现聚合物的选择性加氢,如齐格勒系催化剂、茂钛系催化剂、贵金属催化剂等^[3]。许皓^[4]、崔志等^[5]使用环烷酸镍-三异丁基铝均相催化剂实现了 SIS 选择性加氢。然而,由于 SIS 胶液与催化剂混为一相,反应结束后催化剂与聚合物分离困难^[6],后处理过程十分繁琐。非均相催化剂是将活性金属负载在载体上,反应结束后胶液和固体催化剂分属不同相,通过简单的过滤即可实现分离,更有利于工业生产。然而,由于聚合物 SIS 分子尺寸较大,而催化剂活性金属一般负载于载体孔道内,为保证底物分子顺利进入孔道内与活性位点接触,需选择大孔载体以消除内扩散影响。 γ -Al₂O₃ 具有较大孔径,内部含有丰富的羟基,有利于活性金属的负载和分散^[7],因此本工作拟采用 γ -Al₂O₃ 作为载体开展 SIS 加氢研究。

除载体外,活性金属在 SIS 选择性加氢中具有重要的作用:实现 C=C 键加氢而苯环保持不变。在前期工作中,本课题组使用 Pt/C₃N₄ 实现了 SIS 选择性加氢^[8]。然而,Pt 贵金属价格昂贵,且金属流失问题未解决,导致该研究工作在工业应用时面临很大的困难。在上述工作基础上,本研究拟采用更具价格优势的 Ni 活性金属,并通过沉积-沉淀法来制备 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂。考察载体种类、Ni 理论负载量等因素对 SIS 加氢选择性的影响,分析加氢前后的分子链断裂情况和玻璃化转变温度(T_g)的变化,为解决均相催化中 SIS 胶液与催化剂难分离的问题提供新的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环己烷,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;CDCl₃,色谱纯,安耐吉化学;SIS(平均相对分子质量为 1.82×10^5)、去离子水,自制;六水合硝酸镍,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;H₂、He、N₂,体积分数 99.99%,大连大特气体有限公司;碳酸铵、对苯二甲酸二甲酯(DMT,色谱纯)、氧化镁、二氧化锆,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硅藻土,上海麦克林生化科技股份有限公司; γ -Al₂O₃、 α -Al₂O₃,中海油天津化工设计研究院有限公司;ZSM-5,南开大学催化剂厂。

JSM-7900F 热场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社;AS-1-MP-11 型全自动物理吸附仪、OBP-1 型全自动化学吸附仪,美国 Quantachrome 仪器公司;Avance II 400 MHz 核磁共振波谱仪,瑞士

Bruker BioSpin 有限公司;EscaLab Xi+型 X 射线光电子能谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;D8 Advance X 射线衍射仪、EQUINOX55 傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;TDA305 型凝胶渗透色谱仪,英国马尔文仪器有限公司;开启式管式电阻炉,山东省龙口市先科仪器有限公司;Q2000 型差示扫描量热仪,美国 TA 仪器公司;不锈钢高压反应釜(75 mL),大连润昌石化设备有限责任公司;DF101S 型恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;YZ1515X 蠕动泵,保定龙格精密泵业有限公司。

1.2 催化剂制备

催化剂参照文献[9]采用沉积-沉淀法制备。在烧杯中将 2.88 g (9.71 mmol) 六水合硝酸镍溶解在 68 mL 去离子水中,将其转移至 250 mL 三口烧瓶中,磁力搅拌,然后加入 5.00 g γ -Al₂O₃,在 25 °C 下搅拌 2 h。将 2.03 g (1.95 mmol) (NH₄)₂CO₃ 溶解在 68 mL 去离子水中,升温至 50 °C,用蠕动泵以 2.56 mL/min 的速率滴入到上述三口烧瓶中,滴加结束后,在此温度下开始计时,搅拌 20 h,得到前驱体液。

将前驱体液静置冷却至室温,然后过滤,去离子水洗涤滤液呈中性,得到前驱体滤饼,将其置于干燥箱中 60 °C 干燥 24 h,并将干燥后的前驱体研磨,用 80 目的筛子筛分,得到均匀的粉末状前驱体。

称取 1.50 g 前驱体放入开启式管式电阻炉的石英舟中,N₂ 气氛下,将开启式管式电阻炉升温至 120 °C,保持 2 h,再以 7.5 °C/min 的速率升温至 500 °C,切换至 H₂,保持 20.0 mL/min H₂ 流量,还原 4 h,切换 N₂ 降温至室温,制得 Ni 理论负载量(以载体质量为基准,下同)为 10% 的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂,记为 10%Ni/ γ -Al₂O₃。Ni 理论负载量为 10% 的 Ni/硅藻土、Ni/MgO、Ni/ZrO₂、Ni/ZSM-5 催化剂的制备方法同 Ni/ γ -Al₂O₃,只需将 γ -Al₂O₃ 换成硅藻土、MgO、ZrO₂、ZSM-5。

按照上述实验方法,将由 16.52、6.19、1.31 g 六水合硝酸镍制备的 Ni 理论负载量为 40%、20%、5% 的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂分别记为 40%Ni/ γ -Al₂O₃、20%Ni/ γ -Al₂O₃、5%Ni/ γ -Al₂O₃。

1.3 SIS 加氢反应

在高压反应釜内,依次加入 0.09 g 催化剂、0.15 g SIS、6 mL 环己烷、磁力搅拌子,然后密封反应釜。首先,检验高压反应釜气密性,依次采用 N₂ 和 H₂ 向高压釜内充入 0.5 MPa 气体各 3 次,将釜内空气排空。充 H₂ 至压力为 2 MPa,保持 0.5 h,若釜压不变,证明高压釜气密性良好。将高压釜放入恒温油浴锅内加热,釜内温度接近 135 °C 时(放热反应),

打开磁力搅拌, 反应 3.0 h; 然后, 将反应釜放入冰水中冷却至常温, 泄压、打开釜取出反应胶液, 放入离心管离心 5 min, 使催化剂与胶液彻底分离。在离心后的胶液中, 边搅拌边滴加无水乙醇至不再出现白色絮状物质, 表明加氢产物完全析出, 过滤, 得到呈圆球状的产物, 即为氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SEPS)。将加氢产物放入真空干燥箱中, 60 °C 干燥至质量不发生变化时取出, 备用。

1.4 产品检测与定量测试

对 SIS 和 SEPS 进行核磁共振波谱测试, 对苯乙烯嵌段中的苯环、异戊二烯嵌段中的 C=C 键进行定量测试, 确定加氢前后 2 种官能团含量的变化, 计算 C=C 键、苯环的加氢度。选用 DMT 作为外标物, 其化学位移不影响 SIS 中官能团的化学位移。使用外标法, 通过线性回归拟合得到苯环积分面积与 SIS 相对含量的线性方程。1,4-聚异戊二烯 (1,4-PI)、3,4-聚异戊二烯 (3,4-PI)、副反应苯环的加氢度按式 (1) ~ (3) 进行计算:

$$\text{HD}_{1,4-\text{C}=\text{C}} / \% = \left(1 - \frac{A_{\text{SEPS}(5.00 \sim 5.20)} / A_{\text{DMT}(8.00 \sim 8.20)}}{A_{\text{SIS}(5.00 \sim 5.20)} / A_{\text{DMT}(8.00 \sim 8.20)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{HD}_{3,4-\text{C}=\text{C}} / \% = \left(1 - \frac{A_{\text{SEPS}(4.58 \sim 4.80)} / A_{\text{DMT}(8.00 \sim 8.20)}}{A_{\text{SIS}(4.58 \sim 4.80)} / A_{\text{DMT}(8.00 \sim 8.20)}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{HD}_{\text{PS}} / \% = \left(1 - \frac{A_{\text{SEPS}(6.20 \sim 6.88)} / A_{\text{DMT}(8.00 \sim 8.20)}}{A_{\text{SIS}(6.20 \sim 6.88)} / A_{\text{DMT}(8.00 \sim 8.20)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

式中: HD 代表加氢度, %; PI 代表聚异戊二烯嵌段; A 代表括号内化学位移处所对应的积分面积; A_{SEPS} 代表 SEPS 在核磁中对应的积分面积; A_{DMT} 、 A_{SIS} 代表 DMT、SIS 在核磁中对应的积分面积; SIS 中各个官能团在核磁中对应的化学位移分别为 1,4-C=C ($\delta=5.00 \sim 5.20$)、3,4-C=C ($\delta=4.58 \sim 4.80$)、PS ($\delta=6.20 \sim 6.88$), 其中, 1,4-C=C 代表 1,4-PI 中的 C=C 键; 3,4-C=C 代表 3,4-PI 中的 C=C 键; PS

代表聚苯乙烯嵌段中的苯环。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件考察

2.1.1 载体筛选

在 0.15 g SIS、6 mL 环己烷、2 MPa、140 °C、2.0 h 的反应条件下, 考察了 Ni 理论负载量为 10% 的 Ni/硅藻土、Ni/ZrO₂、Ni/ZSM-5、Ni/ γ -Al₂O₃、Ni/MgO 催化剂对 SIS 加氢反应的影响, 结果如图 1 所示。

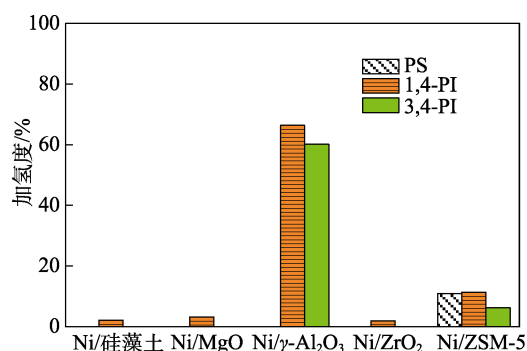
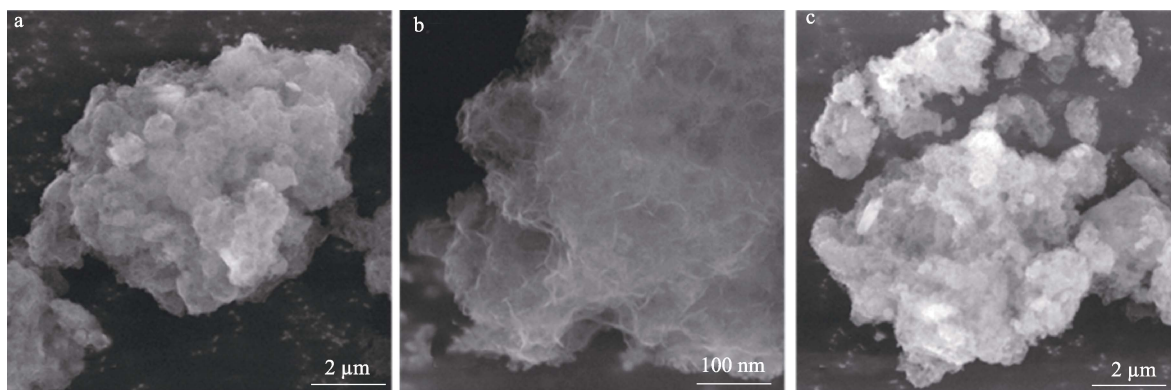


图 1 不同催化剂对 SIS 加氢活性的影响

Fig. 1 Effect of various catalysts on SIS hydrogenation reaction

由图 1 可知, 采用硅藻土、ZrO₂、ZSM-5 酸性载体催化剂的加氢度 < 20%, MgO 碱性载体催化剂的加氢度 < 10%, 这可能是由于 Ni/硅藻土、Ni/ZrO₂、Ni/ZSM-5、Ni/MgO 平均孔径较小, 约为 4 nm^[10], 而 SIS 分子尺寸较大, 难以进入孔道内, 与活性位点充分接触, 从而降低了金属的催化活性。以 Ni/ γ -Al₂O₃ 为催化剂时, SIS 中 1,4-PI 中的 C=C 键加氢度达到 66.8%, 且苯环没有发生加氢反应。

将 γ -Al₂O₃ 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 进行了 SEM 和 TEM 测试, 结果如图 2 所示。从图 2a、b 可以看出, γ -Al₂O₃ 达到了微米级别, 表面较粗糙, 这可能与 γ -Al₂O₃ 合成过程有关。由图 2c、d 可知, γ -Al₂O₃ 的表面形貌未发生明显的变化, 表明 γ -Al₂O₃ 载体被 Ni 负载后未被破坏。



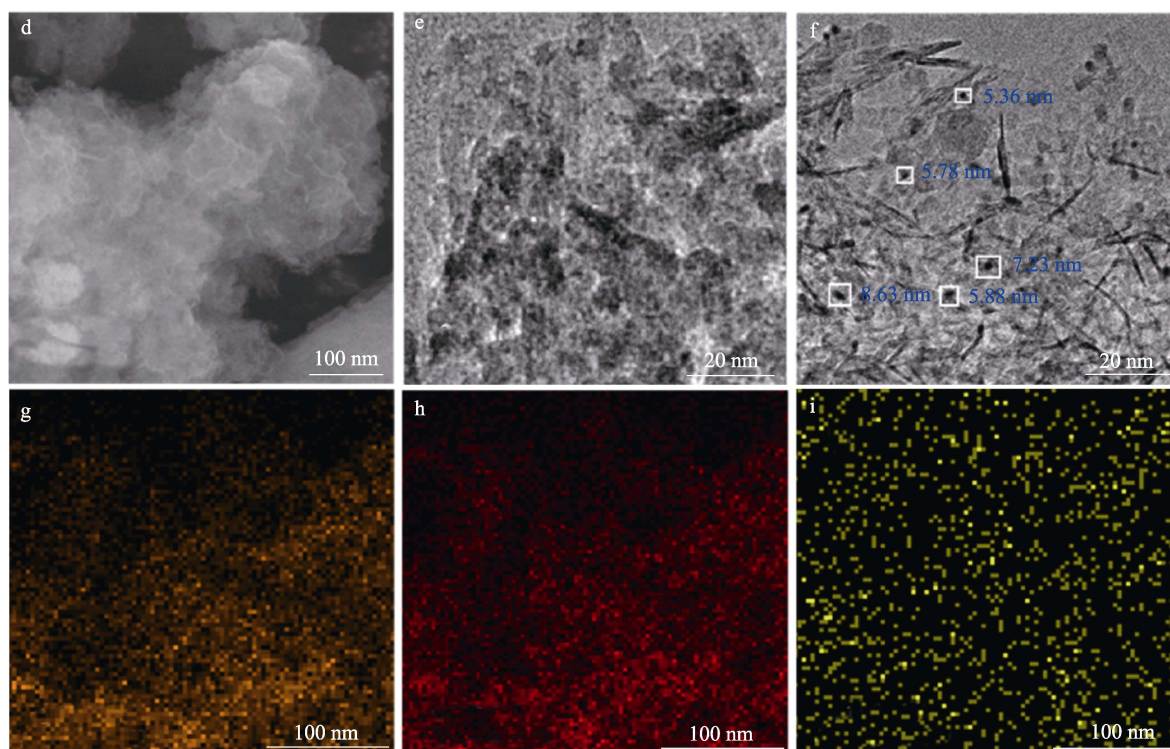


图 2 γ -Al₂O₃ (a, b) 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ (c, d) 的 SEM 图; γ -Al₂O₃ (e) 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ (f) 的 TEM 图; 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 的 Al (g)、O (h)、Ni (i) EDS 谱图

Fig. 2 SEM images of γ -Al₂O₃ (a, b) and 10%Ni/ γ -Al₂O₃ (c, d); TEM images of γ -Al₂O₃ (e) and 10%Ni/ γ -Al₂O₃ (f); EDS images of Al (g), O (h), Ni (i) of 10%Ni/ γ -Al₂O₃

从图 2e、f 明显地观察到, Ni 纳米粒子较好地分散在载体 γ -Al₂O₃ 上, 其平均粒径达到 6.58 nm。由图 2g、h 可知, γ -Al₂O₃ 载体负载 Ni 后, 其结构未被破坏。由图 2i 可知, Ni 纳米粒子较均匀地分散在 γ -Al₂O₃ 上。这是因为, γ -Al₂O₃ 具有大量的附着位点和较大的比表面积^[11], 且 γ -Al₂O₃ 表面存在大量的—OH, 增大了金属和载体的相互作用, 提高了催化剂的活性^[12]。

为了探究 γ -Al₂O₃ 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 的物相组成, 对其进行了 XRD 测试, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, γ -Al₂O₃ 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 在 $2\theta=37.60^\circ$ 、 45.86° 、 67.03° 处存在相同的衍射峰, 分别对应 Al₂O₃ 的(311)、(400)、(440)晶面 (JCPDS No. 10-0425)。在 $2\theta=44.52^\circ$ 、 51.83° 、 76.37° 、 92.94° 处分别存在对应 Ni(111)、Ni(200)、Ni(211)、Ni(311)晶面 (JCPDS No. 04-0850) 的衍射峰, 表明 Ni 纳米粒子很好地负载在 γ -Al₂O₃ 上^[13-18]。根据谢乐公式 $D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta}$ 计算

(其中, D 为晶体尺寸, nm; K 为 Scherrer 常数; γ 为 X 射线波长, 0.1 nm; B 为样品衍射峰半高宽度, rad), Ni 的平均粒径为 6.62 nm, 与 TEM 结果基本吻合。

载体和催化剂的比表面积、孔容、孔径对反应的适配度、催化剂的优化改进十分重要。因此, 采用 N₂ 物理吸附-脱附测定了 γ -Al₂O₃ 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 的比表面积、孔容和孔径, 结果如表 1 所示。

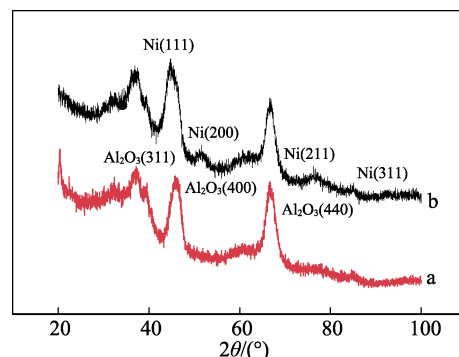


图 3 γ -Al₂O₃ (a) 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ (b) 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of γ -Al₂O₃ (a) and 10% Ni/ γ -Al₂O₃ (b)

表 1 催化剂的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and pore diameter of catalysts

样品	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
10%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	250.78	0.62	9.83
γ -Al ₂ O ₃	250.17	0.55	8.83

由表 1 可知, 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 的比表面积为 250.78 m²/g, 与 γ -Al₂O₃ 相比, 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 的比表面积、孔容、平均孔径略微增大。在金属 Ni 负载过程中, γ -Al₂O₃ 的比表面积并未损失, 有利于分散 Ni 纳米粒子。孔容、平均孔径略微增大可能是活性金属在载体表面堆积, 这更有利于聚合物分子的扩

散,降低 SIS 进入孔道的阻力,增加了其与催化剂的接触面积,从而使催化剂活性得以大幅提高。

采用 XPS 对 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 表面元素分布进行了测试,结果如图 4 所示。由图 4a 可知,10%Ni/ γ -Al₂O₃ 含有 Ni 2p、Al 2p 和 O 1s 的信号峰,证明 Ni 成功负载在 γ -Al₂O₃ 载体上。由图 4b 可知, Ni 元素在 855.7 和 873.8 eV 处的信号峰分别归属于 NiO 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}, NiO 的 2p_{3/2} 裂分产生 857.8 eV 裂分峰,而 852.6 eV 处归属于 Ni 的信号峰,861.9 和 879.6 eV 处均为卫星峰。Ni 基催化剂由于活性较高,在测试过程中被氧化,因此, Ni 的 XPS 谱图中存在 Ni⁰ 和 Ni²⁺ 的不同价态。梁爱民^[19]报道,金属 Ni⁰ 作为活性中心可促进 H₂ 分解为 H 原子,有利于加氢反应进行。如果 Ni²⁺ 的还原量小,那么能活化 H₂ 的活性中心数量则不足,这不利于加氢反应的进行。如果 Ni²⁺ 被过度还原,那么会导致 Ni⁰ 聚集,活性位点变大,导致副反应发生。保持适量 Ni²⁺ 被还原,对主反应的进行十分必要^[20]。在 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 Ni⁰ 的摩尔分数仅为 34%,而 Ni²⁺ 摩尔分数达到了 66%。因此,进一步提高 Ni⁰ 的理论负载量对主反应的进行是十分有利的。

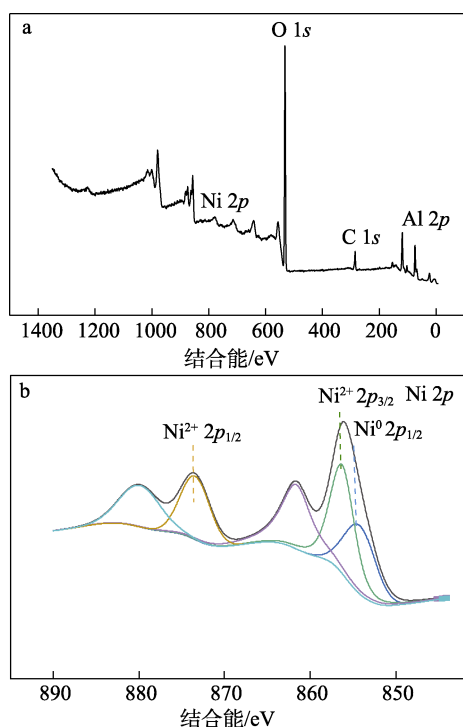


图 4 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 的 XPS 全谱 (a) 和 Ni 2p (b) 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS full spectrum (a) and Ni 2p XPS spectrum (b) of 10%Ni/ γ -Al₂O₃

2.1.2 Ni 理论负载量的筛选

在 0.15 g SIS、6 mL 环己烷、H₂ 压力 1 MPa、140 °C、2.0 h 的反应条件下,考察了不同 Ni 理论负

载量(分别为 40%、20%、10%、5%)的 Ni/ γ -Al₂O₃ (保持催化剂中 Ni 的质量相同)对 SIS 催化加氢反应的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着 Ni 理论负载量的增加, SIS 加氢度逐渐增加,副反应苯环的加氢度也在增加。这可能是由于 Ni 理论负载量的提高会增大活性金属的粒径,使苯环与活性金属通过平行吸附完成加氢反应。使用 Ni 理论负载量为 40%的催化剂进行反应,苯环加氢度接近 40%,因为 40%Ni/ γ -Al₂O₃ 活性位点中平台位的增多,增加了催化剂与底物中苯环的接触面积,导致苯乙烯嵌段过度加氢,造成高分子材料性质发生改变。为避免苯环过度加氢,同时保证聚异戊二烯嵌段较高的加氢度,若无特殊说明,后续均选择 Ni 理论负载量为 10%的催化剂进行研究。

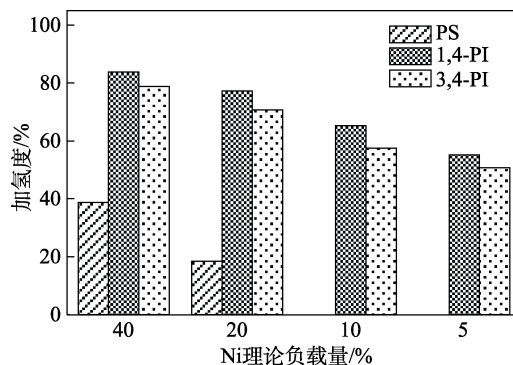


图 5 不同 Ni 理论负载量的 Ni/ γ -Al₂O₃ 对 SIS 加氢反应的影响

Fig. 5 Effect of Ni/ γ -Al₂O₃ with different Ni theoretical loading amount on SIS hydrogenation reaction

2.1.3 反应时间对 SIS 加氢反应的影响

在 0.15 g SIS、0.09 g Ni/ γ -Al₂O₃、6 mL 环己烷、1 MPa、140 °C 的反应条件下,考察了反应时间对 SIS 加氢反应的影响,结果如图 6 所示。

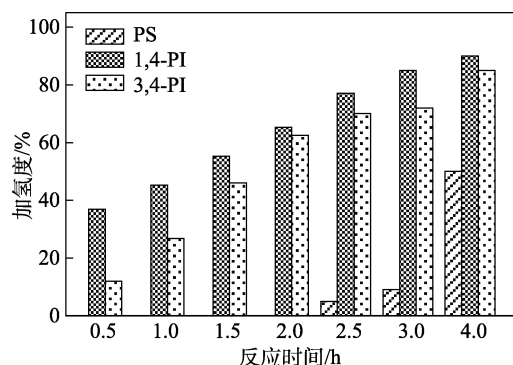


图 6 不同反应时间对 SIS 加氢的影响

Fig. 6 Effect of different reaction time on SIS hydrogenation

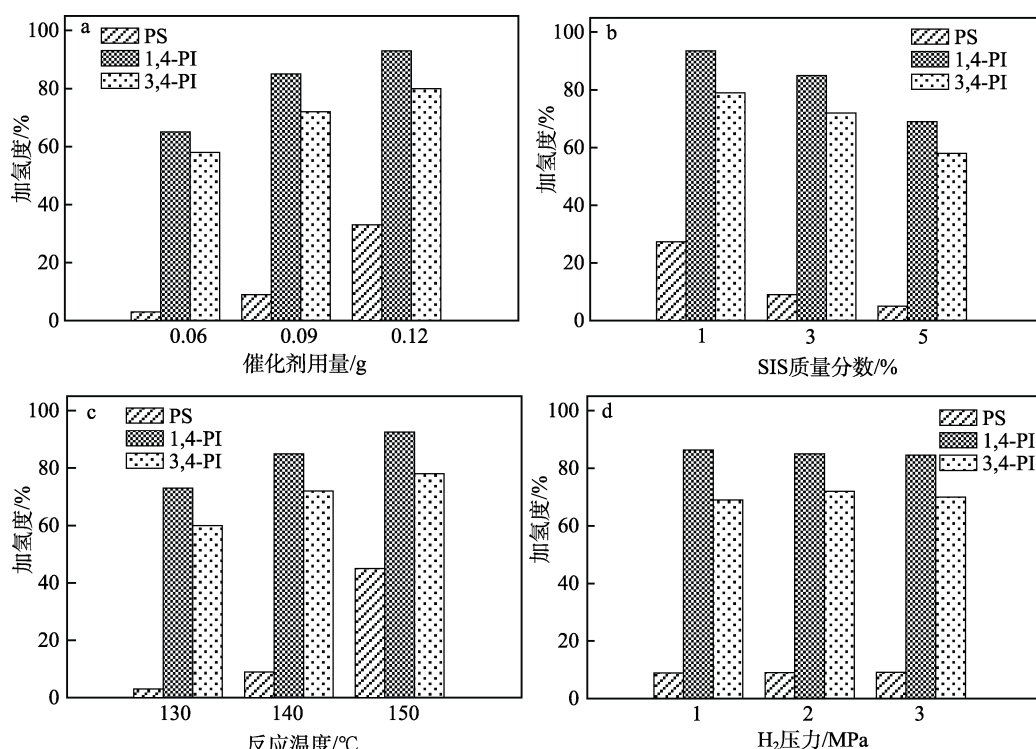
由图 6 可知, SIS 加氢是连串反应。在反应初始阶段,只有 SIS 的 1,4-PI 和 3,4-PI 嵌段被加氢,当反应时间>2.0 h,苯环开始加氢,随着反应时间的延长,聚苯乙烯嵌段加氢度逐渐增加,反应 4.0 h 时

苯环加氢度接近 50%。反应 3.0 h 时 1,4-PI 的 C=C 键加氢度可以达到 84.6%, 副反应苯环加氢度 < 10%, 综合催化活性和产物的选择性, 选取 3.0 h 作为最佳反应时间。

2.1.4 反应条件优化

以 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 为催化剂, 在最佳反应时间 3.0 h 的条件下, 对 SIS 加氢反应条件进行了优化, 结果如图 7 所示。由图 7a 可知, 随着催化剂用量的增加, SIS 的 C=C 加氢度逐渐增大, 当聚异戊二烯嵌段加氢度较高时, 副反应苯环加氢度也快速增加, 原因可能是催化剂用量的增加, 导致更多的活性位点与苯环接触, 增加了反应活性, 所以选择 0.09 g

为最佳催化剂用量。由图 7b 可知, SIS 质量分数(以 SIS 和环己烷质量计)越小, SIS 加氢程度越高。这是因为, SIS 胶液质量分数越小, SIS 展开状态越好, 增加了与催化剂的接触面积, 从而增大了催化活性, 因此, 选择 3% 为最佳的 SIS 质量分数^[21], 即 SIS 0.15 g。由图 7c 可以发现, 随着反应温度的提高, 聚异戊二烯嵌段加氢度逐渐增大, 苯乙烯嵌段加氢度也增大^[22], 导致产物选择性下降, 为了保持 SIS 加氢后的性能, 选择最佳反应温度为 140 °C。由图 7d 可知, 在一定范围内, H₂ 压力对 SIS 催化加氢反应影响不大, 可能是由于 H₂ 处于过饱和状态^[23], 后续将 1 MPa 设为最佳反应压力。



反应条件: a—0.15 g SIS、6 mL 环己烷、H₂ 压力 1 MPa、140 °C; b—0.09 g 10%Ni/ γ -Al₂O₃、6 mL 环己烷、H₂ 压力 1 MPa、140 °C; c—0.15 g SIS、0.09 g 10%Ni/ γ -Al₂O₃、6 mL 环己烷、H₂ 压力 1 MPa; d—0.15 g SIS、0.09 g 10%Ni/ γ -Al₂O₃、6 mL 环己烷、140 °C

图 7 催化剂用量 (a)、SIS 质量分数 (b)、反应温度 (c) 和反应压力 (d) 对反应的影响

Fig. 7 Effects of catalyst dosage (a), SIS mass fraction (b), temperature (c) and pressure (d) on SIS hydrogenation

2.1.5 不同类型 Al₂O₃ 载体对 SIS 加氢反应的影响

由于 SIS 非均相加氢常用的 Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂会导致苯乙烯嵌段加氢度过高^[24], 所以在 0.15 g SIS、6 mL 环己烷、H₂ 压力 1 MPa、140 °C、3.0 h 的反应条件下, 考察了不同类型 Al₂O₃ 载体催化剂对 SIS 加氢反应的影响, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 10%Ni/ α -Al₂O₃ 催化 SIS 加氢时, 苯乙烯嵌段加氢度接近 80%, 而 10%Ni/ γ -Al₂O₃、40%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化 SIS 加氢时, 苯乙烯嵌段加氢度分别为 9%、56%。为探究原因, 对 10%Ni/ α -Al₂O₃、10%Ni/ γ -Al₂O₃、40%Ni/ γ -Al₂O₃ 进行了 XRD、BET 测试, 结果见图 9 和表 2。

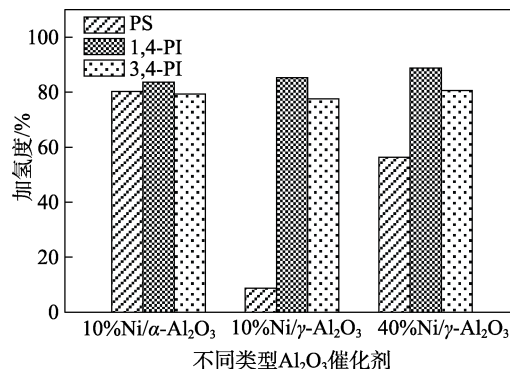


图 8 不同类型 Al₂O₃ 载体对 SIS 加氢反应的影响

Fig. 8 Effect of different types of Al₂O₃ support on SIS hydrogenation

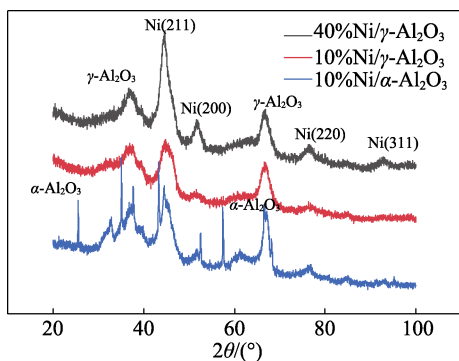


图 9 Ni/α-Al₂O₃ 和 Ni/γ-Al₂O₃ 的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD patterns of Ni/α-Al₂O₃ and Ni/γ-Al₂O₃

表 2 不同催化剂的物性
Table 2 Physical property of different catalysts

样品	比表面积/ (m ² /g)	孔容/ (cm ³ /g)	平均孔径/ nm
10%Ni/α-Al ₂ O ₃	88.14	0.53	24.26
10%Ni/γ-Al ₂ O ₃	250.78	0.62	9.83
40%Ni/γ-Al ₂ O ₃	258.63	0.73	10.25

经过谢乐公式计算可知, 10%Ni/α-Al₂O₃、10%Ni/γ-Al₂O₃、40%Ni/γ-Al₂O₃ 中 Ni 的平均粒径分别为 20.70、6.62 和 9.83 nm。Ni 纳米粒子粒径越大, 越会导致活性位点中形成更多平台位。平台位易于苯环平行吸附, 导致副反应发生^[25]。40%Ni/γ-Al₂O₃ 苯乙烯嵌段加氢度较高的主要原因是 Ni 理论负载量的增大增加了 Ni 的活性位点数量, 从而增加了催化剂与底物的接触面积, 导致苯环的过度还原。

2.1.6 催化剂稳定性考察

催化剂稳定性是衡量催化剂品质的重要指标之一, 因此, 在 0.15 g SIS、0.09 g 10%Ni/γ-Al₂O₃、6 mL 环己烷、H₂ 压力 1 MPa、140 °C、3.0 h 的反应条件下, 评估了 10%Ni/γ-Al₂O₃ 在循环反应中的稳定性, 结果如图 10 所示。其中, 将使用过的催化剂转移至烧杯中, 加入 10 mL 环己烷在常温下搅拌 5 min, 处理 3 次, 重新使用。

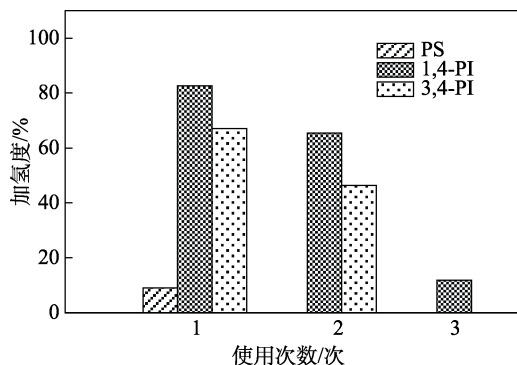


图 10 10%Ni/γ-Al₂O₃ 对 SIS 加氢反应的循环稳定性
Fig. 10 Cyclic stability of 10%Ni/γ-Al₂O₃ for SIS hydrogenation reaction

由图 10 可知, 新鲜催化剂 1,4-PI 的 C=C 键加氢度达到 85%, 副反应苯环加氢度 < 10%。循环使用 3 次后, 1,4-PI 的 C=C 键加氢度仅为 13%。催化剂活性严重下降, 基本失活。为了探究催化剂失活的原因, 将反应前后的催化剂进行了 TEM 测试, 结果如图 11 所示。

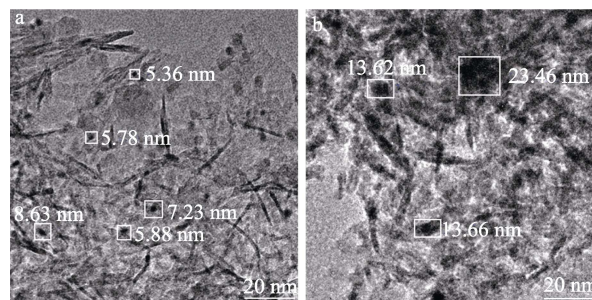


图 11 新鲜 (a) 和 3 次使用后 (b) 10%Ni/γ-Al₂O₃ 的 TEM 图
Fig. 11 TEM images of fresh 10%Ni/γ-Al₂O₃ (a) and 10%Ni/γ-Al₂O₃ after 3 uses (b)

由图 11 可以发现, 使用 3 次后的催化剂中 Ni 纳米粒子的粒径与新鲜催化剂相比增大至 23.46 nm, 表明 Ni 纳米粒子在高温下容易发生团聚, 导致活性位点减少, 催化性能下降。此外, 催化剂团聚也会导致聚合物分子脱附困难, 黏于催化剂表面和孔道中, 堵塞了底物分子的内扩散路径, 导致 SIS 与活性位点接触困难。因此, 下一步的解决方案是引入 N 元素^[26-27], 以更好地锚定活性金属 Ni, 避免团聚的发生。

2.2 SIS 与 SEPS 结构性能分析

2.2.1 ¹HNMR 分析

对 SIS 和最佳反应条件下制备的 SEPS 进行了 ¹HNMR 测试, 结果如图 12 所示。

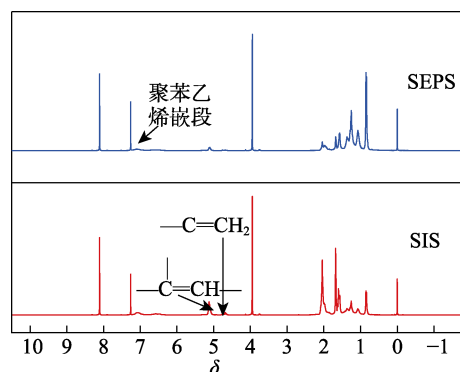


图 12 SIS 与 SEPS 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 12 ¹HNMR spectra of SIS and SEPS

由图 12 可知, SIS 中各个官能团在核磁中对应的化学位移分别为 1,4-PI 中 C=C 键的 δ=5.00~5.20、3,4-PI 中 C=C 键的 δ=4.58~4.80、苯环中 C=C 键的 δ=6.20~6.88。加氢后, 聚异戊二烯嵌段的 C=C 键峰强度明显降低, 而 PS 嵌段苯环的峰强度稍微下

降,表明该反应主要发生在聚异戊二烯嵌段。

2.2.2 FTIR 分析

聚异戊二烯嵌段中,1,4-PI、3,4-PI 中的 C=C 键的面外摇摆振动特征吸收峰应分别出现在 854 和 889 cm⁻¹ 处,而聚苯乙烯嵌段中苯环的 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰应出现在 700 和 756 cm⁻¹ 处。将 SIS 和 SEPS 分别进行了 FTIR 测试,结果如图 13 所示。由图 13 可知,C=C 键在 854 和 889 cm⁻¹ 处的面外摇摆振动吸收峰几乎消失,苯环在 700 和 756 cm⁻¹ 处的面外弯曲振动吸收峰未发生明显改变,表明反应主要发生于聚异戊二烯嵌段,与 ¹HNMR 结果相互印证。

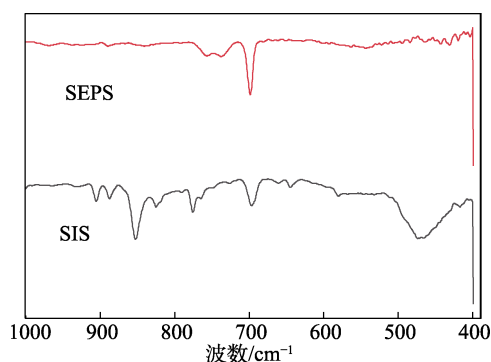


图 13 SIS 与 SEPS 的 FTIR 谱图

Fig. 13 FTIR spectra of SIS and SEPS

2.2.3 GPC 分析

对 SIS 和加氢产物 SEPS 进行了 GPC 测定,结果如图 14 所示。

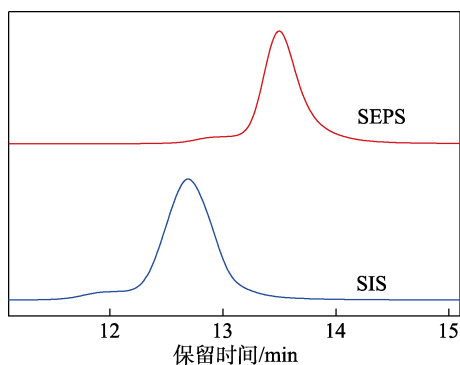


图 14 SIS 与 SEPS 的 GPC 曲线

Fig. 14 GPC curves of SIS and SEPS

由图 14 可知,SIS 加氢反应后,SEPS 的相对分子质量变化不大,表明 SIS 在此反应过程中未发生断链、交联、降解等副反应。

2.2.4 DSC 分析

为分析聚合物加氢前后 T_g 的变化,对 SIS 和 SEPS 进行了 DSC 测定,结果如图 15 所示。

由图 15 可知,SIS 中 PI 嵌段 T_g 为 -53.12 °C,SEPS 中 PI 嵌段 T_g 略降至 -54.08 °C。原因是 PI 嵌

段和异戊橡胶 T_g 比较相近。SIS 和 SEPS 中均未观察到 PS 嵌段的 T_g ,可能是由苯乙烯嵌段含量较低所致。

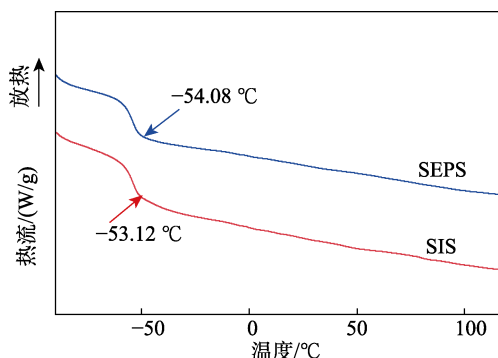


图 15 SIS 与 SEPS 的 DSC 曲线

Fig. 15 DSC curves of SIS and SEPS

3 结论

通过沉积-沉淀法制备了 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂,并将其应用于 SIS 催化加氢反应。在优化的反应条件下(140 °C、0.09 g 10%Ni/ γ -Al₂O₃、0.15 g SIS、6 mL 环己烷为溶剂,H₂ 压力为 1 MPa、3.0 h),SIS 加氢度达到 85%,副反应苯环加氢度<10%。10%Ni/ α -Al₂O₃ 中 Ni 的平均粒径为 20.70 nm,苯环易平行吸附,导致苯乙烯嵌段过度加氢;Ni/ γ -Al₂O₃ 稳定性较差,反应后严重失活。主要原因是活性金属发生了团聚,聚合物分子脱附困难,影响 SIS 的内扩散。总之,本研究通过 SIS 非均相催化加氢,实现了非贵金属 Ni 催化剂对 SIS 的选择性加氢,为解决 SIS 均相加氢的分离问题提供了可能。然而,本研究结果与工业生产还存在一定的差距,在后续研究中,需要进一步提升 SIS 中间嵌段的加氢度,开发反应活性高和稳定性好的催化剂。

参考文献:

- [1] WU D, WANG Q Y, SAFONOVA O V, *et al.* Lignin compounds to monoaromatics: Selective cleavage of C—O bonds over a brominated ruthenium catalyst[J]. *Heterogeneous Catalysis*, 2021, 60: 12513-12523.
- [2] ZHANG A M (张爱民), LIANG H W (梁红文), LI W M (李望明), *et al.* Development prospect of hydrogenated styrene thermoplastic elastomer[J]. *Polymer Materials Science and Chemical Engineering (高分子科学与工程)*, 2021, 37(1): 359-363.
- [3] GUO F F (郭方飞), YANG B F (闫邦锋), LYU Q F (吕庆法), *et al.* Advances in catalytic patents for thermoplastic elastomers[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2016, 24(11): 6-9.
- [4] XU H (许皓). Study on the SIS microstructure adjustment and aynthesis of partially hydrogenated polymer SEPS[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2017.
- [5] CUI Z Y (崔志勇). A hydrogenation device and method for continuous hydrogenation of polymers: CN105085724[P]. 2017-11-21.
- [6] ZHANG C Q (张川琦). Research on the hydrogenation of SBS, SIS,

- and SIBS with metallocene catalysts[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2018.
- [7] ALLEY W M, HAMDEMIR I K, JOHNSON K A, *et al.* Ziegler-type hydrogenation catalysts made from group 8-10 transition metal precatalysts and AlR_3 cocatalysts: A critical review of the literature[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 315(1): 1-27.
- [8] LIU D N (刘东妮). Selective catalytic hydrogenation of styrene isoprene styrene block copolymer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1183-1192.
- [9] ALSAIRAFI S H, ALNAJDI N, ALSHEEHA H, *et al.* Synthesis of alumina support and effect of its properties on thiophene hydrodesulfurization[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, 129: 297-313.
- [10] GUO F F (郭方飞), YAN B F (闫邦峰). Progress in catalytic patents for thermoplastic elastomers[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2016, 24(11): 6-9.
- [11] LYU J K (吕金昆). Preparation of supported nickel and skeleton ruthenium catalysts and their catalytic activity for the conversion of levulinic acid[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2018.
- [12] GHAZAL S. Effects of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support on the morphology and electronic structure of Pt nanoparticles[J]. *Physical Chemistry*, 2019, 123: 16893-16901.
- [13] ZHANG D H (张德浩). Preparation and hydrothermal stability of alumina with different morphologies[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2021.
- [14] PENG J L, LAI L D, JIANG X, *et al.* Catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution using the catalyst of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by electroless plating-calcination method[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 195: 138-148.
- [15] MENG F H, LI X, LI M H, *et al.* Catalytic performance of CO methanation over La-promoted $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in a slurry-bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1548-1555.
- [16] SU H C, KANCHANATIP E, WANG D F, *et al.* Catalytic gasification of food waste in supercritical water over La promoted $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for enhancing H_2 production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(1): 553-564.
- [17] SANI L A, WANG C, ZHANG M J, *et al.* Methanation of CO_2 over Yb-promoted $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by solution combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(10): 5360-5374.
- [18] GÓRAL A, CZEPE T, BERENT K, *et al.* Oxidation behaviour of thin $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite coatings electrodeposited on steel substrate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 369: 95-104.
- [19] LIANG A M (梁爱民). Hydrogenation reaction and product properties of styrene isoprene styrene block copolymer[J]. *Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 2021, 44(5): 342-346.
- [20] KIM M J, YOUN J R, KIM H J, *et al.* Effect of surface properties controlled by Ce addition on CO_2 methanation over $\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(46): 24595-24603.
- [21] WANG S H (王淑菡). Solvent effect in heterogeneous catalytic selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber: Relationship between reaction activity and solvents with density functional theory analysis[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(55): 11-21.
- [22] PU S H (卜少华), WU C H (物春红), WANG Z Y (王足远). ^1H NMR characterization of the microstructure of thermoplastic elastomer SIS[J]. *Synthetic Resins and Plastics*, 2015, 32(1): 63-66.
- [23] HAN K Y (韩凯悦). Basic research on preparation of polycyclohexyl ethylene as a new polymer material by catalytic hydrogenation of polystyrene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2014.
- [24] LI W (李巍). Preparation and application of hydrogenated conjugated diene polymers[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2012.
- [25] WU D, WANG Q Y, SAFONOVA O V, *et al.* Lignin compounds to monoaromatics: Selective cleavage of C—O bonds over a brominated ruthenium catalyst[J]. *Heterogeneous Catalysis*, 2021, 60(22): 12513-12523.
- [26] AWADALLAH A E, ABOUL-ENEIN A A, DEYAB M A, *et al.* Impact of Cr doping on the performance of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst through methane decomposition into CO_x -free hydrogen and carbon nanomaterials[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 186: 701-712.
- [27] DONG Z, WANG T, ZHAO J, *et al.* Catalytic performance of iron oxide loaded on electron-rich surfaces of carbon nitride[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(6): 1021-1026.

(上接第 803 页)

- [34] QIN X F (秦雪非), YAN W J (颜文菊), ZHOU X Y (周雪英), *et al.* Carbon dots-based fluorescence sensors: Synthesis, luminescence tuning and signal construction[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析试验室)*, 2022, 41(12): 1473-1484.
- [35] WANG S S (王珊珊), MI W Q (米渭清), ZHU H (朱红), *et al.* Study on the fluorescence properties of carbon dots prepared by one step microwave method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2012, 32(10): 2710-2713.
- [36] LI T F, WU C G, YANG M S, *et al.* Long-lived color-tunable room-temperature phosphorescence of boron-doped carbon dots[J]. *Langmuir*, 2022, 38(7): 2287-2293.
- [37] LI Q J, ZHOU M, YANG Q F, *et al.* Efficient room-temperature phosphorescence from nitrogen-doped carbon dots in composite matrices[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(22): 8221-8227.
- [38] JIANG K, WANG Y H, CAI C Z, *et al.* Conversion of carbon dots from fluorescence to ultralong room-temperature phosphorescence by heating for security applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1800783.
- [39] DENG Y H, ZHAO D X, CHEN X, *et al.* Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(51): 5751-5753.
- [40] JIANG K, HU S Z, WANG Y C, *et al.* Photo-stimulated polychromatic room temperature phosphorescence of carbon dots[J]. *Small*, 2020, 16(31): 2001909.
- [41] WU Q, WANG L, YAN Y, *et al.* Chitosan-derived carbon dots with room-temperature phosphorescence and energy storage enhancement properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(9): 3027-3036.
- [42] DING Y F, WANG X L, TANG M, *et al.* Tailored fabrication of carbon dot composites with full-color ultralong room-temperature phosphorescence for multidimensional encryption[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(3): 2103833.
- [43] LIANG R, HUO L J, YU A, *et al.* A micro-wave strategy for synthesizing room temperature phosphorescent materials[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(1): 24246.
- [44] SUN Z Q, LIU J K, PANG X L, *et al.* Temperature-responsive conversion of thermal activated delayed fluorescence and room temperature phosphorescence of carbon dots in silica[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8: 5744-5751.