

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 8/04

C08F136/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91103051.4

[45]授权公告日 1997 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1036655C

[22]申请日 91.5.13 [24]颁证日 97.7.25

[21]申请号 91103051.4

[30]优先权

[32]90.5.29 [33]US[31]529,807

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 林达·雷·钱伯莱恩

卡马·乔利恩·吉伯勒

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 吴大建

[56]参考文献

US4501857

C08F8/04

US4673714

C08F8/04

US4988421

C08F8/04

审查员 史和初

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 共轭二烯聚合物的选择加氢

[57]摘要

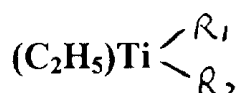
一种加氢共轭二烯聚合物的制备方法，该方法包括通过加氢终止在适宜的溶剂中用至少一种共轭二烯与有机碱金属聚合引发剂聚合或共聚获得的活性聚合物，在无烷基锂和烷氧基锂化合物存在下和在至少一种双（环戊二烯基）合钛化合物存在下通过终止聚合物与氢接触有效地对终止聚合物的共轭二烯单元中双键选择加氢。

权 利 要 求 书

1.一种加氢共轭二烯（共）聚合物的制备方法，该方法包括：

a)通过加入氢终止活性聚合物，该活性聚合物通过在适宜的溶剂中至少一种共轭二烯与有机碱金属聚合引发剂聚合或共聚获得，

b)在没有烃基碱金属和/或烷氧基碱金属化合物存在下和在下式的至少一种双（环戊二烯基）合钛化合物存在下，通过将所述的终止聚合物与氢接触对该聚合物的共轭二烯单元的不饱和双键选择加氢：



式中 R_1 和 R_2 相同或不同且选自下列一组基团：卤素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基和烷氧基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 烷氧基、芳烷基、环烷基、甲硅烷基和羰基。

2.按照权利要求1的方法，其特征在于：对于初始（共）聚合物的聚合引发剂使用一种有机锂化合物。

3.按照权利要求1的方法，其特征在于：选择加氢步骤是在无烃基锂和/或烷氧基锂化合物存在下进行。

4.按照权利要求1的方法，其特征在于：终止是聚合反应结束时，在接触和剧烈搅拌聚合溶液下进行的。

5.按照权利要求4的方法，其特征在于：用氢气鼓泡。

6.按权利要求1所述的方法，其中加氢是在温度从 $0^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 、压力从 $6900\text{Pa}(1\text{psig})$ 到 $8.3 \times 10^6\text{Pa} (1200\text{psig})$ 下进行的，催化剂浓度是 $0.01 \sim 20\text{mM}$ 钛/100g 聚合物，接触时间在 $15 \sim 1440$ 分钟内。

7.按照权利要求 1 ~ 6 任一个所述的方法,其特征在于加氢是在活性聚合物终止阶段时就地生成的氢化锂存在下进行的。

8.按照权利要求 1 所述的方法,其中碱金属与钛之比在加氢期间至少为 2:1。

9.按照权利要求 1 所述的方法,其中补充的碱金属氢化物是在加入加氢催化剂之前通过向聚合溶液中加入有机碱金属化合物和氢就地产生的。

10.按照权利要求 6 所述的方法,其中加氢是在温度为 60 ~ 90 °C 和压力为 $6.9 \sim 13.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ (100~200psig) 下进行的,催化剂浓度为 0.04~1.0mM 钛/100g 聚合物,氢化锂与钛的摩尔比至少为 6:1,接触时间为 30 ~ 360 分钟。

11.按照权利要求 8 所述的方法,其中氢化锂与钛的摩尔比至少为 10:1。

12.按照权利要求 1 所述的方法,其中对于初始聚合物所使用的碱金属引发剂是一种有机锂化合物,最好是仲-丁基锂。

13.按照权利要求 1 所述的方法,其中钛化合物是二氯化·双(环戊二烯基)合钛。

14.按照权利要求 1 所述的方法,其中共轭二烯选自丁二烯和异戊二烯。

15.按照权利要求 1 所述的方法,其中二烯与乙烯基取代的芳烃共聚。

16.按照权利要求 15 所述的方法,其中二烯与选自苯乙烯和苯乙烯衍生物的单体共聚。

17.按照权利要求 16 所述的方法,其中共聚物是一种有至少一个

共轭二烯聚合物嵌段和至少一个苯乙烯或苯乙烯衍生物嵌段的嵌段共聚物。

18.按照权利要求 1 所述的方法，其中共轭二烯单元中至少 50 % 的不饱和键是加氢了的。

19.按照权利要求 18 所述的方法，其中共轭二烯单元中至少 95 % 的不饱和键是加氢了的。

共轭二烯聚合物的选择加氢

本发明涉及制备共轭二烯聚合物的选择加氢产品的方法，更具体地说是涉及使用钛加氢催化剂的这类方法。

共轭二烯聚合物的加氢或选择加氢可利用现有技术中已知的几种加氢方法的任一种完成。例如加氢可利用下列专利公开的方法来完成如 U. S. 3, 494, 942; 3, 634, 594; 3, 670, 054; 3, 700, 633 和 Re. 27, 145。在现有技术中公知的这些对含烯类不饱和的聚合物的加氢及对含芳香和烯类不饱和聚合物的加氢或选择加氢的方法，在于利用适宜的催化剂，特别是含有Ⅷ族金属的催化剂或催化剂前体。

在上述专利所述的方法中，催化剂是通过Ⅷ族金属（特别是镍或钴）的化合物与一种适宜的还原剂如烷基铝化合物来制备，而烷基铝也是优选的还原剂。在现有技术中公知的元素周期表 I-A、II-A 和 III-B 金属的烷基化物和氢化物是有效的还原剂，特别是锂、镁、铝。通常Ⅷ族金属化合物与 I-A、II-A 或 III-B 的金属烷基化物或氢化物在浓度使得 I-A、II-A 和/或 III-B 金属与Ⅷ金属比值在 0.1 : 1 ~ 20 : 1 的范围下进行化合，优选 1 : 1 ~ 10 : 1。如前述专利表明，加氢催化剂通常是由Ⅷ族金属元素化合物和还原剂在适宜的溶剂或稀释剂中于 20° ~ 60℃ 下进行化合，然后将催化剂加入到加氢反应器中。

1985 年，Kishimoto 等人公开（见 U. S. 4, 501, 857）了在共轭二烯类聚合物不饱和双键的选择加氢，它可以在至

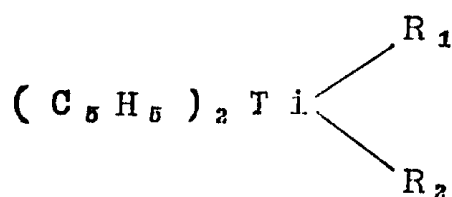
少一个双(环戊二烯基)合锂化合物和至少一个烷基锂化合物存在下通过加氢这样的聚合物完成,其中烷基锂化合物可以是加成化合物或在聚合物链上有一个锂原子的活性聚合物。欧洲专利 0,339,986 公开了类似的加氢方法,它可以用相同的钛化合物与烷氧基锂化合物(该化合物既可直接加入也可作为有机锂化合物与醇或酚化合物的反应混合物加入)反应完成。使用这些催化系统据说很有优点,因为据称这些催化剂活性很高,以至于用量小到不影响加氢聚合物稳定性的程度也很有效且不需要脱灰步骤,此外,加氢作用据说可以在温和的条件下进行。

在 U. S. 4,673,714 中,公开的双(环戊二烯基)合钛化合物优先加氢共轭二烯类的不饱和双键而不需使用烷基锂化合物。这些钛化合物是双(环戊二烯基)·(二芳基)合钛化合物。在 714 专利中公开的省去烷基锂据说有显著的优点。

本发明提供一个制备加氢共轭二烯聚合物的方法,该方法包括:

a) 通过加氢终止在适宜的溶剂中由至少一种共轭二烯与一种有机碱金属聚合引发剂(优选有机锂聚合引发剂)聚合或共聚得到的活性聚合物;和

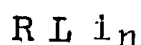
b) 在没有烷基碱金属和/或烷氧基碱金属化合物,特别是烷基锂和烷氧基锂存在下,通过将上述终止的聚合物与氢在至少一个下式双(环戊二烯基)合钛化合物存在下接触,对所述聚合物的共轭二烯单元上的不饱和双键选择加氢:



式中 R_1 和 R_2 相同或不同且选自下列一组基团：卤素， $C_1 \sim C_8$ 烷基和烷氧基， $C_6 \sim C_8$ 芳氧基，芳烷基，环烷基，甲硅烷基和羰基。

可方便地用于本发明方法的活性共轭二烯聚合物包括共轭二烯均聚物，两个或两个以上的共轭二烯共聚物和至少一个共轭二烯与二次阴离子可聚合单体的共聚物，优选链烯基芳香化合物。所述的共轭二烯聚合物包括无规共聚物、嵌段共聚物、标记共聚物，这些共聚物可以是线性的、支链的或辐射状聚合物。含有至少一个终端链烯基芳香嵌段和一个中间共轭二烯嵌段的嵌段共聚物是优选的用于本发明方法的嵌段类共聚物。

通常，当使用溶液阴离子工艺时，共轭二烯聚合物和共轭二烯与链烯基芳香烃的共聚物可通过将单体或可同时聚合或次序聚合的单体与阴离子聚合引发剂像 I—A 金属元素、它们的烷基化物、氨化物、硅烷醇盐、萘基金属、联苯基金属和蒽基衍生物接触来制备。在适宜的溶剂中在 $-150 \sim 300^\circ\text{C}$ ，优选有机碱金属（如钠或钾）化合物，优选的温度范围为 $0^\circ \sim 100^\circ\text{C}$ 。特别有效的阴离子聚合引发剂是如下通式的有机锂化合物：



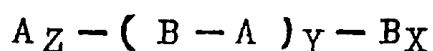
式中：R是有 1~20 个碳原子的脂族、环脂族、芳香或烷基取代的芳香烃基；n 是 1~4 的整数。

可阴离子聚合的共轭二烯包括含有 4~12 个碳原子的共轭二烯像 1,3-丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯等。用于这样聚合物的是含有 4~8 个碳原子的共轭二烯。可

共聚的链烯基芳香烃包括乙烯基芳基化合物如苯乙烯、各种烷基取代的苯乙烯、烷氧基取代的苯乙烯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、乙烯基萘、烷基取代的乙烯基萘等。

通常，在已有技术中已知的可用于制备这样聚合物的任一溶剂都可使用。适宜的溶剂包括直链和支链的烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷等及其烷基取代的衍生物；环脂肪烃如环戊烷、环己烷、环庚烷等及其烷基取代的衍生物；芳香烃和烷基取代的芳香烃如苯、萘、甲苯、二甲苯等；氢化芳香烃如1, 2, 3, 4-四氢化萘、十氢化萘等；链状和环状醚如甲醚、甲乙醚、二乙醚、四氢呋喃等。

可用于本发明的共轭二烯聚合物和共轭二烯-链烯基芳香烃共聚包括在U. S. 3, 135, 716; 3, 150, 209; 3, 496, 154; 3, 498, 960; 4, 145, 298和4, 238, 202中描述的共聚物。可用于本发明的共轭二烯-链烯基芳香烃共聚也包括嵌段共聚物如在U. S. 3, 231, 635; 3, 265, 765和3, 322, 856中所述的。通常，可用于本发明的直链或支链嵌段共聚物包括用下面通式表示的共聚物：



式中：A是主要含有单链烯基芳香烃单体单元的直链或支链的聚合嵌段。

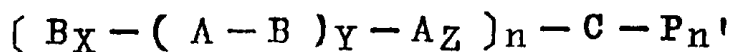
B是主要含有共轭二烯单体单元的直链或支链的聚合嵌段；

X和Z各自为0或1；

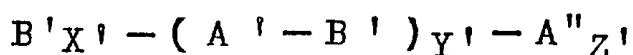
Y是0~15的整数，且 $X + Z + Y \geq 2$ 。

可按照本发明处理的聚合物包括偶合或辐射嵌段聚合物如U. S. 4, 033, 888; 4, 077, 893; 4, 141, 847;

4, 391, 949和4, 444, 953中所述的。可按照本发明处理的聚合物包括用下面通式表示的聚合物:



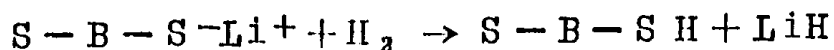
式中: A、B、X、Y和Z定义同上; n和n'各自为1~100的数且 $n + n' \geq 3$; C是用多官能偶合剂形成的偶合或辐射聚合物芯; 每一个P都是相同或不同的聚合物嵌段或有下列通式的聚合物链段



式中: A''是主要含单链烯基芳烃单体单元的聚合物嵌段; B'是主要含共轭二烯单体单元的聚合物嵌段; A' - B''是含单链烯基芳烃单体单元(A')和共轭二烯单体单元(B'')的聚合物嵌段, A' - B''单体单元可以是无规的、标记的或嵌段的且当A' - B''是嵌段的, A'嵌段可与A''相同或不同及B''可与B'相同或不同; X'和Z'各自为0或1; 和Y'是0~15的数且应满足 $X' + Y' + Z' \geq 1$ 。

辐射聚合物可以是对称或非对称的。

在本发明加氢聚合物的制备中, 通过利用氢气代替传统使用的醇终止剂终止活性聚合物。活性聚合物或更准确地说聚合物链的活性端是通过向其中加入氢气而将其终止。理论终止反应可以利用S - B - S嵌段共聚物示范如下:

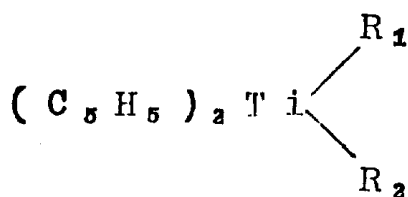


如上所示，在终止反应过程中，从理论上讲生成 LiH 。以这种方式生成的氯化锂不是活性聚合引发剂。它对聚合作用是惰性的，不像醇那样能影响分子量控制的下一步聚合。

通常最好是在聚合反应完结时当氢气与聚合溶剂接触或与其剧烈搅和。这种接触或强搅和可通过经喷射器向含有聚合溶液的搅和容器中加入氢气来进行。接触时间至少应为 10 秒钟且最好约 20 分钟以有足够的时间进行反应。这取决于气体接触设备的效率、气体的溶解度、溶液的粘度和温度。另外，通过在溶液进到静态混合弹状流反应器之前向溶液中泵入氢气的方式则可使用连续操作。氢气也可溶在适当的溶剂中然后加入到要终止的聚合溶液中。另一种方法是先将氢气吸收到吸收床中然后再使聚合物溶液流过吸收床。氢气接触也可通过加入分解能放出氢气的物质如二酰亚胺来进行。

当使用这一改进时，避免了使用醇的问题即醇锂和过量醇杂质的生成。此外如果聚合物是加氢制备的，这个方法有显著的优点。如果使用本方法，可发现双（环戊二烯基）合钛加氢催化剂可以使用且没必要将烷基锂或烷氧基锂助催化剂随催化剂一同加入或存在活性聚合物中。

如上所述，本方法的加氢步骤是在下式的双（环戊二烯基）合钛化合物存在下进行的：



式中 R_1 和 R_2 可相同或不同且选自下列一组基团：卤素、 $C_1 \sim C_8$ 烷基和烷氧基、 $C_6 \sim C_8$ 烷氧基、芳烷基、环烷基、甲硅烷基和羰基。加氢步骤是在无烷基锂和烷氧基锂化合物存在下进行的。

可用于本发明的具体双（环戊二烯基）化合物包括二氯化·双（环戊二烯基）合钛、二溴化·双（环戊二烯基）合钛、二碘化·双（环戊二烯基）合钛、二氟化·双（环戊二烯基）合钛、二羰基·双（环戊二烯基）合钛、二甲基·双（环戊二烯基）合钛、二乙基·双（环戊二烯基）合钛、二丁基（包括正丁基、仲丁基、叔丁基）·双（环戊二烯基）合钛、双（三甲基甲硅烷基甲基）·双（环戊二烯基）合钛、二苄基·双（环戊二烯基）合钛、二己基·双（环戊二烯基）合钛、二甲氧基·双（环戊二烯基）合钛、二乙氧基·双（环戊二烯基）合钛、二丁氧基·双（环戊二烯基）合钛、二戊氧基·双（环戊二烯基）合钛、二新戊氧基·双（环戊二烯基）合钛、二苯氧基·双（环戊二烯基）合钛、和其所有的混合物。优选的钛化合物是二氯化·双（环戊二烯基）合钛，因为它便于加工、对空气稳定和市场上可获得。

本方法将对上述聚合物的聚合共轭二烯双键选择加氢，对存在的链烯基芳烃单元无任何加氢。大于 50% 的加氢百分数很容易获得但通常要求达到大于 95% 的加氢百分数，为此碱金属（如锂）与钛的比值至少应为 2 : 1，优选至少 6 : 1，更好为至少 10 : 1。足够的碱金属保证了两种金属间迅速和充分的相互作用。高粘度（高分子量）聚合物需要的这一比值更高，因为金属在聚合物的粘接下迁移率更低。如果用碱金属氢化物来增大所述的碱金属与钛的比值，那么可以在聚合终止前或终止后，就地向聚合物加入有机碱金属化合物和氢

(即鼓泡)。

通常，加氢可在适宜的溶剂中，在温度为 $0^{\circ} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，最好为 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，氢气分压从 $6.9 \times 10^3 \text{Pa}$ (1 psig) 到 $8.28 \times 10^6 \text{Pa}$ (1200 psig)，最好从 $6.9 \times 10^5 \text{Pa}$ (100 psig) 到 $1.38 \times 10^5 \text{Pa}$ (200 psig) 下进行。通常使用的催化剂浓度为从 0.01 mM (毫摩尔) / 100 g 聚合物到 20 mM / 100 g 聚合物，最好每 100 g 聚合物有 0.04 ~ 1 mM 催化剂且在加氢条件下通常连续接触 30 ~ 360 分钟。加氢的适宜溶剂尤其包括正庚烷、正戊烷、四氢呋喃、环己烷、甲苯、己烷和苯。因为在加氢后在聚合物中只存在少量催化剂，因此不需要将加氢催化剂和催化剂残渣从聚合物中分离出来。然而如果需要分离，也可用现有技术中公知的方法进行分离。加氢也可按其它操作方式如间歇方法、连续方法和半连续方法进行。

本发明可用下列实施例进一步说明以提供下列信息。

用氢气终止均聚丁二烯、聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯和聚异戊二烯/聚苯乙烯嵌段共聚物。习惯上，在聚合反应完毕时活性聚合物的胶泥是用氢气 (1.0 标准立方英尺/分) 鼓泡 5 ~ 60 分钟并剧烈搅和。通常聚合物胶接温度是 60°C 且在终止步骤中温度并不增加。终止可用四种独立的方法判定。第一个方法是聚合物胶泥的简单比色检验法。苯乙烯基锂活性端在 328 m μ 时有吸收最大值，这时有清晰的橙色，当活性端被终止时，橙色变为无色。这样可以在氢终止时观察从反应器抽出的试样，比色鉴定颜色的变化。鉴定终止的第二种方法是硅胶渗透色谱法 (GPC)。用 GPC 分析氢终止聚合物表明没有高分子量聚合物 (HMP) 生成。没有 HMP 通常表明聚合

物没有交联。在非终止聚合物胶接中交联是典型的有害付反应。另一种用于鉴定终止的方法是 ^2H 核磁共振($^2\text{H NMR}$)。氘气用于终止活性聚合物。在终止期间,试样用 $^2\text{H NMR}$ 分析。当对氘的结合不再增加时,聚合物终止基本完全。使用的最后一种方法是将苯乙烯单体加回到终止的聚合物中。如果鼓泡后,活性端仍然存在,则它们将聚合物加入的单体。

实施例 1.

在568升(150加仑)的加压反应器中,用仲丁基锂作引发剂通过阴离子聚合制备一份分子量为50000的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯($\text{S-B-S}^-\text{Li}^+$)嵌段共聚物272Kg。聚合是在环己烷和二乙醚混合物中发生的。终成的聚合物溶液含20%(重量)的聚合物。

在聚合反应结束时,反应温度约为60℃。反应器用氢鼓泡约20分钟。因为 $\text{S-B-S}^-\text{Li}^+$ 有清晰的橙色,当终止完全时用比色计来鉴定。当鼓泡15分钟后再读一次比色计显示的“颜色”。这时,关闭排气孔口将反应器用氢加压到 $5.5 \times 10^5 \text{Pa}$ (80 Psi)升高温度以降低粘度和改善质量传递。将溶液搅拌20多分钟。在这期间比色计读数降到基线这表明是一种终止的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯(S-B-S)聚合物。

除非另有说明,所有的加氢操作都是在类似的条件下进行。一个典型的实验加氢操作是用压力传到4升反应器中的12~25%(重量)的聚合物溶液上。维持反应器温度在70℃。这时,将二氯化双(环戊二烯基)合钛(Cp_2TiCl_2)以甲苯或环己烷浆状液形式加到反应器中。加入催化剂后,用氢气将反应器加压到 $9.7 \times 10^5 \text{Pa}$

(140 P s i g) 使反应进行3小时, 在这期间从反应器中抽样并质子核磁共振(NMR)分析确定链烯最终转化百分数。在最终试样上用硅胶渗透色谱法确定分析结构是否有变化。

实施例2—7 用各种量的 Cp_2TiCl_2 催化剂加氢终止的聚合物

分子量为50000的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯型聚合物按实施例1制备。聚合物溶液含20%(重量)的聚合物。借助表1所示的各种量的催化剂将聚合物加氢。加氢实验结果给出在表1。

表 1

Ti (mM)			
实例	(100g 聚合物)	Li:Ti 比	烯烃转化率%
2	0.04	56:1	97.2
3	0.08	28:1	98.5
4	0.16	14:1	99.6
5	0.48	5:1	99.3
6	0.80	3:1	98.5
7	2.24	1:1	87.5

图1曲线代表表1加氢实验给出了随时间链烯转化率。从图中可以看出, 催化剂载荷量从0.04~0.80 mM/100g 聚合物时, 在3小时内链烯转化率大于97%。正如所料, 加氢速度随催化剂载荷量的降低而降低。当催化剂载荷量为0.04 mM/100g 聚合物时, 需要特别长的反应时间。在催化剂载荷量为2.24 mM Ti/100g 聚合物时, 可以观察到催化剂活性起初急剧增加, 但很快就在链烯转化率仅为87.5%上不再增加。注意这个加

氢实验，很明显存在一个取决于聚合终止的 LiH 浓度的最佳钛浓度。而用 $0.04 \sim 0.80 \text{ mM Ti} / 100 \text{ g}$ 聚合物实验时总有过量的 LiH ($\text{Li} : \text{Ti}$ 值为 $56 : 1 \sim 3 : 1$) 用 $2.24 \text{ mM Ti} / 100 \text{ g}$ 聚合物实验 Li 与 Ti 比值的计算值为 $1 : 1$ 。

实施例 8 借助二乙氧基，双(环戊二烯基)合钛加氢终止聚合物

按实施例 1 制备分子量为 50000 的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯型聚合物。聚合物溶液含 20% (重量) 的聚合物。将二乙氧基·双(环戊二烯基)合钛 ($0.33 \text{ mM Ti} / 100 \text{ g}$ 聚合物) 以环己烷浆状液形式加到反应器中。加入催化剂后，反应器用氢加压到 $9.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ (140 Psig)，温度维持在 70°C 。使加氢反应进行 3 小时。链烯最终转化率为 98% 。

比较例 A 甲醇终止的聚合物进料的加氢

将 5% 的分子量为 50000 用甲醇终止的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯型聚合物溶液输送到 4 升的反应器中。该溶液用氢鼓泡 20 分钟。将反应器内的物料加热到 40°C 且反应器内压力为 $4.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ (70 Psig)。将二氯化·双(环戊二烯基)合钛以催化剂/甲苯浆状液形式加到反应器中。在开始的 150 分钟内不发生加氢作用。150 分钟后，加入 7.5 mM 的仲-丁基锂，加氢达 82% 的转化率。钛催化剂用量 $3.2 \text{ mM Ti} / 100 \text{ g}$ 聚合物。

比较例 B 甲醇终止的聚合物进料的加氢

将 5% 的分子量为 50000 用甲醇终止的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯型聚合物溶液输送到 4 升的反应器中。将反应器内物料加热到 40°C ，用氢将溶液鼓泡 20 分钟。维持反应器温度为 70°C ，反应器内氢压力为 $9.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ (140 psig)。将二氯化·双(环戊二

烯基)合钛($0.8\text{ mM Ti} / 100\text{ g}$ 聚合物)以催化剂/甲苯浆状液形式加到反应器中。在最初的120分钟内没有加氢发生,120分钟后,将 15 mM 仲-丁基锂加到反应器中,加氢的转化率达62%。

比较例C 高分子量氢终止聚合物的加氢

按实施例1的方法制备分子量为165700的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯型聚合物。聚合物溶液含12%(重量)的聚合物。借助二氯化·双(环戊二烯基)合钛($0.16\text{ mM Ti} / 100\text{ g}$ 聚合物)对聚合物加氢。加氢实验 $\text{LiH} : \text{Ti}$ 为4:1。链烯的最终转化率仅为10%。这个 $\text{LiH} : \text{Ti}$ 比值对这样高分子量的聚合物不够高。

实施例9 高分子量氢终止的聚合物的加氢

将 1.8 mM 仲-丁基锂加到按实施例1合成的聚合物中,随后用氢气将聚合物溶液鼓泡并剧烈搅拌20分钟。为使所有的仲-丁基锂与氢气反应,将苯乙烯单体加回到聚合物溶液。无橙色(如果仲-丁基锂与苯乙烯反应则显橙色)表明在聚合物溶液只有 LiH 存在。下一步,将二氯化·双(环戊二烯基)合钛($0.16\text{ mM Ti} / 100\text{ g}$ 聚合物)加到聚合物原料中,让加氢反应继续进行。加氢实验的 $\text{LiH} : \text{Ti}$ 为10:1。链烯最终的转化率为98.7%。这样借助就地产生的辅助 LiH ,可成功地对高分子量聚合物加氢。

实施例10 高分子量氢终止的聚合物的加氢

将 1.8 mM 仲-丁基锂加到按实施例1合成的聚合物中。聚合物溶液不用氢气鼓泡以使没有更多的 LiH 生成。下一步,将二氯化·双(环戊二烯基)合钛($0.16\text{ mM Ti} / 100\text{ g}$ 聚合物)加

成聚合物溶液中，使加氢反应继续进行。加氢实验的 $\text{Li} \cdot \text{R} : \text{Ti}$ 为 $6 : 1$ 。链烯的最终转化率为 14.3% 。

比较例 D 高分子量氢终止的聚合物的加氢

将 1.8 mM 仲-丁基锂和 1.8 mM 2, 6-二叔丁基-4-甲基-苯酚的混合物加到按实施例 1 合成的聚合物 (12.1% 的固体) 中。将聚合物搅拌约 3 分钟。不进行氢气鼓泡以便没有辅助的 LiH 生成。下一步，将二氯化·双(环戊二烯基)合钛 ($0.16 \text{ mM} / 100 \text{ g}$ 聚合物) 加到聚合物溶液中让加氢反应继续进行。加氢实验的 $\text{LiOR} : \text{Ti}$ 为 $6 : 1$ 。链烯最终的转化率为 0% 。

比较例 E 高分子量氢终止聚合物的加氢

将 13 mM 固体 LiH (LiH 不是就地制备) 加到按实施例 1 合成的聚合物 (12.1% 的固体) 中。聚合物溶液用氢气或氮气鼓泡 20 分钟。下一步，将二氯化·双(环戊二烯基)合钛 ($0.16 \text{ mM Ti} / 100 \text{ g}$ 聚合物) 加到聚合物溶液中让加氢反应继续进行。加氢实验的 $\text{LiH} : \text{Ti}$ 为 $43 : 1$ 。链烯的最终转化率为 0% 。

表 2 总括了按上述制备的高分子量聚合物的五个加氢实验

表 2

	Ti (mM)	LiH:Ti	LiX:Ti	链 烯 转化率(%)
实施例	(100g 聚合物)	比值	比值	
比较例 C	.16	4 : 1	—	10.0
9	.16	10 : 1	—	98.7
10	.16	4 : 1	6 : 1	14.3
比较例 D	.16	4 : 1	6 : 1	0.0
比较例 E	.16	4 : 1	39 : 1	0.0

其中 $\text{X} = \text{R}$ (丁基)、 OR (2, 6-二叔丁基苯氧基)、或 H

实施例 1 1 借助聚合反应器中产生的附加 LiH 加氢终止高分子量聚合物

将仲-丁基锂加到一批分子量为 165700 的活性聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯型嵌段共聚物中。反应器温度约为 60°C 。反应器用氢鼓泡约 20 分钟以便通过 H_2 与仲-丁基锂反应产生 LiH 同时也可终止聚合作用。终成的聚合物溶液含 12.1% (重量) 的聚合物。在聚合物中存在的 LiH 的量为加氢反应提供 $\text{LiH}:\text{Ti}$ 为 10:1。将聚合物溶液压力输送到 4 升的反应器中并加热到 70°C 。然后将二氯化·双(环戊二烯基)合钛 ($0.08\text{ mM Ti}/100\text{ g}$ 聚合物) 加到聚合物溶液中。用氢气将反应器加压到 $9.7 \times 10^5\text{ Pa}$ (140 psig)。在 120 分钟内, 链烯加氢达 99%。没有明显的苯乙烯加氢作用。

实施例 1 2 借助加氢反应器外制备的 LiH 加氢高分子量氢终止聚合物

将 3.6 mM 仲-丁基锂加到在 100 mL 压力容器内的 20 g 环己烷中。用氢将压力容气加压到 $9.7 \times 10^5\text{ Pa}$ (140 psig) 用搅拌 10 分钟以生成 LiH 。将该溶液加到 20% 的分子量为 50000 的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯聚合物溶液中。将带有加入 LiH 的聚合物溶液搅拌约 20 分钟。将反应器内物料加热到 70°C 并用氢气加压到 $9.7 \times 10^5\text{ Pa}$ (140 psig)。将二氯化·双(环戊二烯基)合钛 ($0.08\text{ mM Ti}/100\text{ g}$ 聚合物) 以环己烷浆状液形式加到反应器中。在 150 分钟内, 链烯加氢达 96%。没有明显的对聚苯乙烯的加氢。

实施例 1 3 通过半连续法加氢终止的聚合物

将 1 份分子量为 50000 的氢终止的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯型嵌段共聚物等分到两个 4 升的反应器中。反应器 1 中不加入催化剂。向反应器 2 中加入二氯化·双(环戊二烯基)合钛(0.08 mM Ti / 100 g 聚合物)、加热到 70 °C 并用氢气加压到 $9.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ (140 psig)。当达到适当的温度和压力时, 将反应器 1 中的聚合物溶液加到反应器 2 中。反应器 1 中的聚合物溶液向反应器 2 中加入速率为 13 g / 分。整个加入时间为 1 小时。在这 1 小时结束时, 链烯转化率为 88%。将反应器 2 中的物料(现在所有的聚合物溶液皆在此)在 70 °C 和 $9.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ (140 psig) (氢气压力) 搅拌 1 小时。在这一时间结束时总的链烯转化率为 98%。

实施例 14 借助预先混合的催化剂和助催化剂加氢氢终止的聚合物

将 1.8 mM 的仲-丁基锂加到在 100 ml 压力容器中的 50 g 环己烷内。将压力容气加压到 $9.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ (140 psig) (氢气) 并搅拌 5 分钟以生成 LiH。将溶液降压并将二氯化·双(环戊二烯基)合钛(0.16 mM / 100 g 聚合物)加到压力容器中。然后将压力容器中的物料再加压到 $9.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ (140 psig) (氢气) 并搅拌 5 分钟。将催化剂溶液加到 20% 的分子量为 165700 的聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯型聚合物溶液中。将反应器内物料加热到 70 °C 并加压到 $9.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ (140 psig) (氢气)。在 180 分钟内。加氢转化率达 98%。

实施例 15 含聚异戊二烯氢终止聚合物的加氢

将 20% 的分子量为 100000 的氢终止的聚苯乙烯/聚异戊二烯/聚苯乙烯型聚合物溶液输送到 4 升的反应器中。向反应器中加

入 30 mM 仲-丁基锂。用氢气将溶液鼓泡 30 分钟以将所有的仲-丁基锂转化为 LiH 。将反应器内物料加热到 90°C 且其中氢气压力为 $3.45 \times 10^6 \text{Pa}$ (140 psig)。将二氯化·双(环戊二烯基)合钛以催化剂/甲苯浆状液形式加到反应器中。在 180 分钟内, 加氢达 77%。没有明显的苯乙烯加氢。

说明书附图

