

# Pd/C 催化聚苯乙烯加氢制聚环己烷基乙烯的研究

钱俊峰<sup>1</sup>, 郭欣荣<sup>1</sup>, 刘平<sup>1</sup>, 钟东文<sup>2</sup>, 孙中华<sup>1</sup>, 王钊<sup>1</sup>, 吴中<sup>1</sup>, 韦梅峻<sup>1</sup>, 何明阳<sup>1\*</sup>

(1. 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;  
2. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东茂名 525000)

**摘要:**研究了不同载体负载的 Pd 催化剂 Pd/MCM-41、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/MC 和 Pd/C 在聚苯乙烯 (PS) 加氢制聚环己烷基乙烯 (PCHE) 中的性能。考察了催化剂质量、搅拌速度、反应温度、反应时间及反应压力等对 PS 加氢反应的影响。结果表明, 具有较高分散度的 Pd/C 催化剂表现出优异的催化活性和稳定性。在催化剂质量为 0.1 g 和较低的反应温度 (160℃) 下, Pd/C 催化 PS 加氢的转化率 >99%, 且产物 PCHE 具有较高的玻璃化转变温度、较低的密度和吸水性及较高的抗拉强度。

**关键词:**聚苯乙烯; 催化加氢; 钯; Pd/C

中图分类号: TQ320.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)08-0141-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.028

## Hydrogenation of polystyrene to polycyclohexyl ethylene over Pd/C

QIAN Jun-feng<sup>1</sup>, GUO Xin-rong<sup>1</sup>, LIU Ping<sup>1</sup>, ZHONG Dong-wen<sup>2</sup>, SUN Zhong-hua<sup>1</sup>,  
WANG Xing<sup>1</sup>, WU Zhong<sup>1</sup>, WEI Mei-jun<sup>1</sup>, HE Ming-yang<sup>1\*</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology,

School of Petrochemical Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Sinopec Maoming Petrochemical Company, Maoming 525000, China)

**Abstract:** The performances of Pd catalysts with different supports, including Pd/MCM-41, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/MC and Pd/C, in the hydrogenation of polystyrene to polycyclohexyl ethylene (PCHE) are evaluated. Meanwhile, the effects of catalyst dosage, stirring speed, reaction temperature, reaction time and reaction pressure on the hydrogenation are investigated. It is shown by results that the Pd/C catalyst with higher Pd dispersion exhibits excellent catalytic activity and stability. Under lower catalyst dosage (0.1 g) and reaction temperature (160℃), the conversion of polystyrene over Pd/C exceeds 99%. In addition, the produced PCHE has a high glass transition temperature, low density and water absorption, as well as high tensile strength.

**Key words:** polystyrene; catalytic hydrogenation; palladium; Pd/C

聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 是目前应用最广泛的热塑性树脂之一, 具有透明度高、绝缘性好、耐热耐腐蚀、着色性和印刷性高、加工流动性好、易于成型、产品美观, 广泛应用于电子、通讯器材、光学仪器、透明模具、食品包装材料和日用品<sup>[1]</sup>。但是, PS 较脆、耐环境应力较差、玻璃化转变温度不高、冲击强度较低及抗氧化性能不足, 限制了 PS 的应用<sup>[2-4]</sup>。鉴于加氢技术的发展和优势, PS 苯环加氢获得的聚环己烷基乙烯 (PCHE) 具有与高端聚碳酸酯 (PC) 材料相近的性能, 如较高的玻璃化转变温度、较高的力学强度、更低的密度和吸水性等, 同时兼具 PS 的优异性能, 在电子通讯、交通运输、光学材料、光存储介质、航空航天等领域具有广阔的市场前景<sup>[5]</sup>。因此, PS 加氢改性技术的研究受到了国内

外学者的广泛关注, 其中加氢催化剂的开发是核心。

目前用于 PS 加氢的催化剂有均相催化剂和非均相催化剂<sup>[5]</sup>。均相催化剂与反应物接触充分、反应活性高, 但后续分离回收困难。非均相催化剂则可以克服这一问题, 可实现催化剂的重复使用。非均相催化剂分为非贵金属 Ni 催化剂和贵金属 Pd、Pt、Ru 等催化剂<sup>[5]</sup>。Ni 系催化剂包括 Raney Ni<sup>[6]</sup> 和硅藻土或 SiO<sub>2</sub> 负载的 Ni<sup>[7]</sup>, 这类催化剂相对于贵金属催化活性较低、反应条件苛刻、催化剂用量较大。负载型贵金属是研究较多的一类 PS 加氢催化剂, 包括不同载体负载的 Pd/BaSO<sub>4</sub><sup>[8]</sup>、Pt/SiO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>、Ru PVP/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[6]</sup>、Pd/CNT<sup>[8]</sup> 等。尽管贵金属催化剂加氢活性相对较高, 但 PS 加氢仍然需要 150℃、5 MPa 以上的反应条件, 该条件使得 PS 在较

收稿日期: 2021-08-15; 修回日期: 2022-06-01

基金项目: 中石化总部科技开发项目 (421103-8)

作者简介: 钱俊峰 (1980-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为精细石油化工及清洁化生产工艺、工业催化及化工分离, qianjunfeng@cczu.edu.cn;  
何明阳 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为聚合物离子交换催化材料, 通讯联系人, hmy@cczu.edu.cn。

高的转化率 (>95%) 下易发生断链, 从而影响其性能。这是由于 PS 为聚合物大分子, 其在催化剂表面吸附与脱附位阻都较大, 这不同于小分子的加氢反应。因此, 考察了各反应因素 (催化剂、反应温度、压力、时间、搅拌速度、溶剂等) 对 PS 大分子加氢的转化率及链长的影响。

Pd/C 是一种常用的商业加氢催化剂, 具有加氢还原性高、选择性高、性能稳定、投料比小、便于套用等特点, 广泛用于精细化工、有机合成、石油化工和新能源等多个领域。目前, Pd/C 在 PS 加氢反应中还鲜有报道, 因此, 笔者选用 5% 负载量的商业 Pd/C, 并与其他不同载体的负载型 Pd 催化剂进行对比, 研究其在 PS 加氢中的催化性能, 并详细考察各反应因素对其加氢性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂及表征

Pd/C, 阿拉丁试剂生产; 对比催化剂 Pd/MC (介孔碳), 常州介孔催化材料有限公司生产; 负载型 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/MCM-41 催化剂由浸渍法负载, 焙烧后经 H<sub>2</sub> 还原制得。所有催化剂的 Pd 负载量均为 5%。

N<sub>2</sub> 吸脱附分析: 在美国麦克林公司生产的 ASAP2460 孔径分析仪上完成。样品首先在 150℃、0.01 kPa 条件下活化 2 h, 在 -196℃ 下测定样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线后计算得到。

X-射线衍射 (XRD) 分析: 在日本理学 Rigaku D/max 2500 型 X-射线粉末衍射仪上完成。CuKα 为射线, 衍射角 2θ 为 5~80°, 扫描角度为 5°/min, 电流为 100 mA, 电压为 40 kV。

透射电子显微镜 (TEM) 分析: 利用日本电子株式会社 JEM-1400plus 透射电子显微镜对样品进行测试。取少量样品溶于乙醇中, 通过超声分散形成低浓度溶液, 然后取 1~2 滴悬浮于铜网上, 静置晾干后进行测试。

### 1.2 PS 加氢反应测试

在自制高压反应釜中加入 1 g PS、0.1 g 催化剂和 50 mL 溶剂, 用氮气置换釜内空气 3 次后充入氢气。开启磁力搅拌并升温。达到反应温度后调节氢气压力至 6 MPa, 开始计时。反应结束后, 取出高压釜冷却至室温, 卸压开釜。将溶液取出后离心, 析出上层清液, 加入过量的乙醇搅拌至胶液变白, 析出的产物在 60℃ 烘箱中干燥。PS 的转化率通过紫外-可见分光光度计测定加氢反应前后溶液中苯环的浓

度计算所得。分子质量测试: 采用凝胶渗透色谱 (PROMINENCE LC-20A) 进行分子质量测试。称取样品并加入到色谱级四氢呋喃流动相中, 设定柱温为 40℃、流速为 0.6 mL/min, 以窄分布聚苯乙烯作为分子质量标准物质, 计算样品的相对分子质量及分布。

### 1.3 PS 加氢产物性能测试

力学性能测试: 参照 GB/T 1040—2006 中所述方法, 利用尚高 SGL-9000 万能试验机并以 2 mm/min 的速率对试件进行力学性能测试。

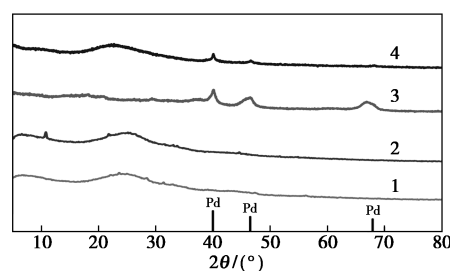
玻璃化转变温度 (DSC) 测试: 利用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris 1 差示扫描热量仪对样品进行测试。称取适量样品, 以 20℃/min 的速度将样品升温至 200℃, 恒温 3 min 消除热历史, 再以 20℃/min 的速度降温至 0℃, 最后以 20℃/min 的速度将样品升温至 200℃, 记录升温曲线, 得到玻璃化转变温度。

吸水性测试: 参照 GB/T 1034—2008 中所述的方法进行制样。将试样于 50℃ 烘箱干燥 24 h, 称重  $m_1$ 。再将试样浸入水中浸泡 24 h, 取出擦干表面水分称样称量  $m_2$ 。得吸水率  $c = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

4 种不同载体负载的 Pd 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—Pd/C; 2—Pd/MC; 3—Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—Pd/MCM-41

图 1 4 种负载型 Pd 催化剂的 XRD 图谱

由图 1 中可以看出, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/MCM-41 催化剂在 40.0°、46.5°、67.9° 处出现 Pd 的特征峰, 对应 Pd 金属的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。Pd/C 和 Pd/MC 催化剂中未见明显的 Pd 的特征衍射峰。Pd 的特征衍射峰强度代表载体表面 Pd 粒子的尺寸大小。显然, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 Pd 的衍射峰强度最高, 说明 Pd 的颗粒相对较大, Pd/C 和 Pd/MC 催化剂上 Pd

分散较好。

4种催化剂的比表面积和孔体积如表1所示。

表1 不同催化剂比表面积与孔体积

催化剂	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Pd/MCM-41	834	1.0
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	179	0.4
Pd/MC	1163	1.3
Pd/C	899	0.8

由表1中可以看出, Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比表面积较低, 不足  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , 其他3种催化剂的比表面积均较高, 超过了  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 。其中, MCM-41 和 MC 为介孔材料, 平均孔径分别为  $3 \text{ nm}$  和  $6 \text{ nm}$ , 因此, 其拥有较高的孔体积, 超过了  $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

4种负载型 Pd 催化剂的 TEM 图如图2所示。

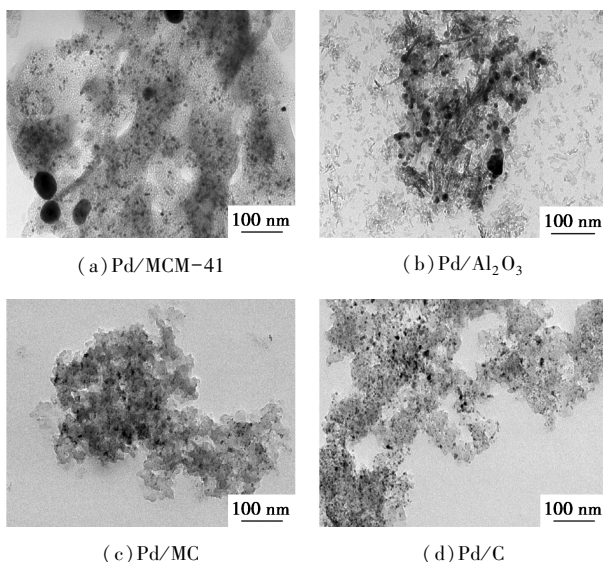


图2 4种负载型 Pd 催化剂的 TEM 图

由图2中可以看出, 4种不同载体负载的 Pd 纳米粒子都较好地分散于载体表面。相对而言, Pd/MCM-41 催化剂上 Pd 的分散不够均匀, 有分散较细小的颗粒, 也有团聚较大的颗粒; Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  是4种载体中 Pd 颗粒最大的, 这与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相对较小的比表面积有关; Pd/MC 和 Pd/C 催化剂上的 Pd 分散均匀且颗粒较小, 尤其 Pd/C 上 Pd 的分散度最高, 该结果与 XRD 分析结果一致。

## 2.2 催化剂性能

### 2.2.1 不同负载型 Pd 催化剂的性能对比

选用的 PS 原料来自湛江新中美化工有限公司, 其平均数均分子质量为  $11.2 \times 10^4 \text{ g/mol}$ , 重均分子质量为  $21.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 。不同负载型 Pd 催化剂

在 PS 加氢中的性能如表2所示。由表2中可以看出, 4种相同负载量的 Pd 催化剂均能催化 PS 加氢, 但催化效果却有较大差别。在温度为  $160^\circ\text{C}$ 、氢压为  $6 \text{ MPa}$ 、时间为  $6 \text{ h}$  的反应条件下, Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  的催化加氢性能最差, PS 转化率仅为  $40.3\%$ , 产物 PCHE 的数均分子质量和重均分子质量都有一定程度的降低。Pd/MCM-41 和 Pd/MC 给出了中等的催化活性, PS 转化率有  $60\% \sim 70\%$ 。不同的是, Pd/MCM-41 催化得到的 PCHE 产物分子质量还维持较高值, 而 Pd/MC 催化的产物断链较为严重。而 Pd/C 给出了最高的催化活性, 在  $160^\circ\text{C}$  的反应温度下, PS 转化率可达  $92.3\%$ , 且 PCHE 产物没有明显的断链现象。负载型 Pd 催化剂的活性与其分散度密切相关, Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上 Pd 的分散度较差、颗粒较大, 因此暴露出的活性位较低, 导致其催化加氢活性较差。Pd/MC 较大的比表面积和孔径并没有给其带来好的催化效果, 这是因为 PS 分子质量较大, 不同于小分子的加氢反应, 其无法进入催化剂孔道, 主要吸附在催化剂外表面进行反应。另外, Pd/MC 催化剂造成的较为严重的断链现象则是 PS 的链端进入了尺寸较大的孔道, 造成脱附困难, 出现断链。Pd/C 的高活性主要得益于其高分散的 Pd 纳米粒子。

表2 不同负载型 Pd 催化剂在 PS 加氢中的性能

催化剂	PS	PCHE	PCHE
	转化率/ %	数均分子质量/ ( $\times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	重均分子质量/ ( $\times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Pd/MCM-41	69.6	10.4	18.6
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	40.3	9.2	15.8
Pd/MC	60.2	4.8	7.5
Pd/C	92.3	10.4	21.6

注: 反应条件: 催化剂质量为  $0.1 \text{ g}$ , PS 质量为  $1 \text{ g}$ , 环己烷用量为  $50 \text{ mL}$ , 氢压为  $6 \text{ MPa}$ , 反应温度为  $160^\circ\text{C}$ , 反应时间为  $6 \text{ h}$ , 搅拌转速为  $400 \text{ r/min}$ 。

### 2.2.2 不同条件对 Pd/C 催化 PS 加氢反应的影响

#### (1) 催化剂质量的影响

反应温度为  $160^\circ\text{C}$ 、氢压为  $6 \text{ MPa}$ 、反应时间为  $12 \text{ h}$  的反应条件下, Pd/C 用量 ( $0.05 \sim 0.5 \text{ g}$ ) 对 PS 催化加氢性能的影响如表3所示。由表3中可以看出, 在该反应条件下, 除了较低的 Pd/C 质量  $0.05 \text{ g}$  下 PS 的转化率不足  $90\%$ , 催化剂质量  $0.1 \text{ g}$  以上 PS 转化率均达  $99\%$  以上。另外, 随着催化剂质量的增加, PCHE 产物分子质量总体呈增加趋势。综合考虑催化剂成本和性能, 选择适宜的 Pd/C 催化剂

质量为 0.1 g, 该用量为 PS 加入质量的 10%。与大多数文献报道的高达 100% 的催化剂质量分数相比<sup>[4,6,9-14]</sup>, 该催化剂在成本上具有较大优势。

表 3 催化剂用量对 Pd/C 催化 PS 加氢性能的影响

Pd/C 质量/ g	PS 转化率/ %	PCHE 数均分子质量/ ( $\times 10^4$ g·mol <sup>-1</sup> )	PCHE 重均分子质量/ ( $\times 10^4$ g·mol <sup>-1</sup> )
0.05	89.2	8.0	13.1
0.10	99.3	8.6	13.3
0.30	99.9	9.3	17.7
0.40	99.7	9.7	17.6
0.50	99.8	9.4	17.3

注: 反应条件: PS 质量为 1 g, 环己烷用量为 50 mL, 反应温度为 160℃, 氢压为 6 MPa, 反应时间为 12 h, 搅拌转速为 400 r/min。

### (2) 搅拌速度的影响

搅拌速度对 Pd/C 催化 PS 加氢性能的影响如表 4 所示。

表 4 搅拌速度对 Pd/C 催化 PS 加氢性能的影响

搅拌 速度/ (r·min <sup>-1</sup> )	PS 转化率/ %	PCHE 数均分子质量/ ( $\times 10^4$ g·mol <sup>-1</sup> )	PCHE 重均分子质量/ ( $\times 10^4$ g·mol <sup>-1</sup> )
200	33.4	10.5	20.0
400	92.3	10.4	21.6
600	94.8	5.0	7.2
800	95.5	4.2	6.1

注: 反应条件: Pd/C 质量为 0.1 g, PS 质量为 1 g, 环己烷用量为 50 mL, 氢压为 6 MPa, 反应温度为 160℃, 反应时间为 6 h。

由表 4 中可以看出, 在反应温度为 160℃、氢压为 6 MPa、反应时间为 6 h 的反应条件下, 搅拌速度为 200 r/min 时, PS 的转化率仅为 33.4%, 说明搅拌速度较低使得反应物和产物的外扩散阻力增大, 从而影响了反应速率。当搅拌速度达到 400 r/min 时, PS 的转化率增加到 92.3%; 继续增加搅拌速度到 600 r/min 和 800 r/min, 转化率略有增加, 说明 400 r/min 的搅拌速度已经可以消除外扩散带来的影响。值得注意的是, 当搅拌速度过高时, 产物 PCHE 断链较为严重。搅拌速度为 600 r/min 时, PCHE 数均分子质量就已经降至  $5.0 \times 10^4$  g/mol。因此, 综合考虑催化活性及产物链长, 选择 400 r/min 为合适的搅拌速度。

### (3) 反应温度、时间、压力的影响

反应温度、时间、压力对 Pd/C 催化 PS 加氢性

能的影响如图 3 所示。

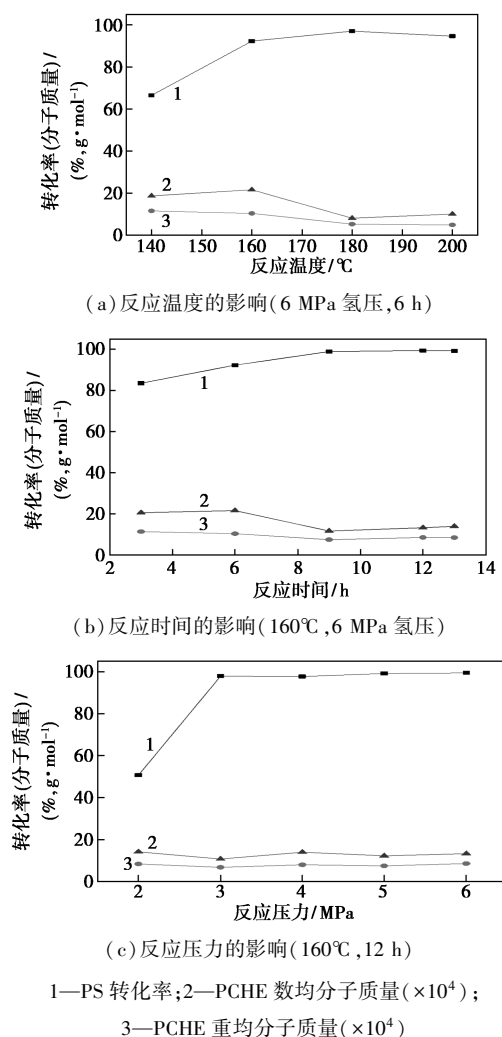


图 3 反应温度、时间、压力对 Pd/C 催化 PS 加氢性能的影响

注: 反应条件: Pd/C 质量为 0.1 g, PS 质量为 1 g, 环己烷用量为 50 mL, 搅拌转速为 400 r/min。

由图 3 中可以看出, 反应温度由 140℃ 升高至 160℃ 时, PS 转化率显著提高; 超过 160℃ 则缓慢提高。但是, 当反应温度升至 180℃ 时, PCHE 分子量下降较为严重, 说明发生了热解。在 160℃、6 MPa 氢压下, 随着反应时间的延长, PS 的转化率持续增加, 当反应 12 h 时, PS 的转化率达到 99% 以上。在较短的反应时间内, PCHE 分子量能够维持在较高的值, 但反应时间超过 9 h, PCHE 产物开始出现断裂, 数均分子量降到  $8 \times 10^4$  g/mol 左右。反应压力由 2 MPa 升至 3 MPa 时, PS 的转化率快速增加, 继续增加反应压力, 转化率则缓慢增加。值得注意的是, 反应压力对 PCHE 的链长没有多大的影响。综合以上各因素的影响, 基于 99% 以上的 PS 转化率, 适宜的工艺条件为反应温度为 160℃、反应

压力为 6 MPa、反应时间为 12 h。

### 2.2.3 催化剂的复用性能

Pd/C 催化剂离心回收未经任何处理进行重复使用,考察其复用性能,结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出,Pd/C 催化剂复用使用 10 次,PS 的转化率仅有少量下降,但仍然保持在 85% 以上。使用 10 次后的催化剂经洗涤干燥后称重,催化剂质量损失 24%。因此,Pd/C 催化剂活性的少量下降主要是由催化剂的损失造成的,说明该催化剂在 PS 加氢反应中具有较好的稳定性。

表 5 Pd/C 催化剂复用活性

重复次数	1	2	3	4	5
反应转化率/%	99.9	99.5	98.2	96.9	95.6
重复次数	6	7	8	9	10
反应转化率/%	93.3	92.2	90.6	88.0	86.8

注:反应条件:Pd/C 质量为 0.1 g,PS 质量为 1 g,环己烷用量为 50 mL,反应温度为 160℃,氢压为 6 MPa,反应时间为 12 h,搅拌转速为 400 r/min。

### 2.3 PCHE 的性能测试

在 160℃、6 MPa 氢压条件下,对 Pd/C 催化 PS 加氢获得的转化率为 99.3%、数均分子质量为  $8.6 \times 10^4$  g/mol、重均分子质量为  $13.3 \times 10^4$  g/mol 的 PCHE 产物进行力学性能和热性能测试,并与 PS 进行了对比,结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出,PS 加氢后,其玻璃化转变温度有较大幅度的提高,由 100.3℃ 提高至 130.7℃。另外,PS 加氢后密度变小、吸水性大大降低且抗拉强度有明显的提升。这些性能的提高有利于其在高端领域的应用。

表 6 PS 与 PCHE 性能对比

物理性能	PS	PCHE
玻璃化温度/℃	100.3	130.7
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.05	0.93
吸水性/%	0.59	0.16
抗拉强度/MPa	46~60	>60

## 3 结论

考察了 4 种不同载体负载的 Pd 催化剂 Pd/MCM-41、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/MC 和 Pd/C 在 PS 加氢制 PCHE 中的性能。结果表明,Pd 的高分散是提高其催化加氢性能的关键;较大的孔道会造成断链,不利于 PS 大分子的加氢。相对于其他催化剂,Pd/C 表

现出较高加氢活性和较好的稳定性,且避免了严重的断链现象。随着催化剂质量、搅拌速度、反应温度、压力、时间等条件的增加,PS 的转化率呈增加趋势。催化剂质量的增加有利于维持产物的高分子质量;搅拌速度和反应温度过高、反应时间过长则会引起严重断链;反应压力的变化对链长没有太大的影响。在催化剂质量分数为 10%、反应温度为 160℃、氢压为 6 MPa、反应时间为 12 h、搅拌转速为 400 r/min 下,催化 PS 加氢转化率可达 99.3%。制得的 PCHE 性能优异:玻璃化转变温度为 130.7℃、密度为 0.93 g/cm<sup>3</sup>、吸水性为 0.16%、抗拉强度>60 MPa。

### 参考文献

- [1] 王胜杰,李强,王新宇,等.聚苯乙烯/蒙脱土熔融插层复合的研究[J].高分子学报,1998,1(2):129-133.
- [2] 黄朝蔚.催化剂活性影响因素的探讨[J].科技创新导报,2014,(18):93-93.
- [3] 中国化学会.第十四届全国青年催化学术会议论文集[C].长春,2013.
- [4] 王晓莉.聚苯乙烯催化加氢制备氢化聚苯乙烯的基础研究[D].上海:华东理工大学,2010.
- [5] Scheirs J,Priddy D B.Modern styrenic polymers:Polystyrenes and styrenic copolymers[M].Chichester,UK:John Wiley & Sons,2003.
- [6] 周宏勇,强明辉,李军章,等.磁性纳米钨催化剂的制备及对苯乙烯催化加氢的催化性能[J].高分子材料科学与工程,2011,27(11):73-80.
- [7] Hisayuki N K,Nitta K S.Effect of hydrogenation of dynamic mechanical relaxation:Atactic polystyrene [J].Polymer,1998,39(18):4273-4278.
- [8] 韩凯悦.聚苯乙烯催化加氢制备聚环己烷基乙烯新型高分子材料的基础研究[D].上海:华东理工大学,2015.
- [9] Dennis A H,Stephen F H.Catalytic hydrogenation of polystyrene [J].Advanced Materials,2000,12(23):1855-1858.
- [10] Gehlsen M D,Bates F S.Heterogeneous catalytic hydrogenation of poly(styrene):Thermodynamics of poly(vinylcyclohexane) containing diblock copolymers [J].Macromolecules,1993,26(16):4122-4127.
- [11] 刘阳.选择性加氢用钨催化剂的制备[D].洛阳:河南科技大学,2016.
- [12] 王晓莉.聚苯乙烯催化加氢制备氢化聚苯乙烯的基础研究[D].上海:华东理工大学,2010.
- [13] Xu D,Ruben G C,Douglas J K.Kinetic and transport processes in the heterogeneous catalytic hydrogenation of polystyrene[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2003,42(15):3509-3515.
- [14] 秦建彬,史学涛,李春梅,等.关于乌氏黏度计法与凝胶渗透色谱法测定聚合物平均分子量实验的讨论[J].化工高等教育,2020,37(2):151-154.■