

知识介绍

环烯烃共聚物的制备

姚臻, 吕飞, 曹堃

(浙江大学材料与化工学院化工系高分子工程研究所 聚合反应工程国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 评述了环烯烃与线性 α -烯烃共聚物(COC)的主要生产厂家、结构与性能及制备方法等。着重介绍了加成聚合法中茂金属催化剂的结构对称性、配体的电子和体积效应、反应条件等对聚合活性、产物组成与序列分布及相关热性能的影响。

关键词: 环烯烃共聚物; 茂金属催化剂; 结构与性能

中图分类号: TQ221.52

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)03-0067-03

Preparation of cycloolefin and α -olefin copolymers

YAO Zhen, LU Fei, CAO Kun

(State Key Laboratory of Polymerization Reaction Engineering, Institute of Polymer Engineering, Department of Chemical Engineering, College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Cycloolefin and α -olefin copolymerization and application of its resultant products have been reviewed. The copolymerization of cycloolefin and α -olefin, and the structure of the obtained polymer are significantly affected by the structure and symmetry of metallocene catalysts, electronic effect and steric hindrance of ligands. The polymerization temperature, the ratio between cycloolefin and α -olefin at the beginning of polymerization and other process conditions also influence the polymerization rate and product's properties. The analyses of mechanisms behind these effects have also been provided.

Key words: copolymers of cycloolefin; metallocene catalysts; structure and property

环烯烃共聚物(COC)是一种由环烯烃与 α -烯烃聚合而成的高附加值热塑性工程塑料, COC 树脂是一类极有前途的有机材料, 具有很高的透明度、优良的耐热性、化学稳定性、熔体流动性及尺寸稳定性等。目前 COC 已被广泛地应用于制造各种光学镜头棱柱、汽车头灯、液晶显示屏(LCD)用光学薄膜、隐形眼镜等。COC 树脂将取代聚碳酸酯(PC), 成为用于生产下一代高密度 DVD 的最佳材料。另外 COC 树脂还具有极低的电介常数, 可用于电子及电器部件的制造, 还因其良好的隔湿性而成为新兴的医药、食品包装材料。

目前 COC 树脂的最大生产厂家是德国 Ticona (Celanese AG 的子公司), 商品名 Topas[®], 产量达 80 000 t/a, 售价 5.8 ~ 7.0 美元/kg。COC 树脂另一重要生产厂家为日本瑞翁公司(Nippon Zeon Corp.), 产品名为 Zeonex[®] 和 Zeonor[®], 总产量为 6 000 t/a。据称 Zeon 计划在近期内将产量增加到 20 000 t/a, Zeonor[®] 价格为 9.9 ~ 13.2 美元/kg, Zeonex[®] 则高达 33 ~ 40 美元/kg。日本合成橡胶(JSR Corp.)、三井化

学(Mitsui Chemicals)也都生产少量的 COC 树脂。

用于生产 COC 树脂的主要单体有二聚环戊二烯(DCPD)及降冰片烯(NBE)。其中 DCPD 可从 C₅ 裂解物中提纯而得, NBE 则可由 DCPD 与乙烯通过 Diels-Alder 加成反应合成。随着我国石油化学工业的蓬勃发展, 环戊二烯资源日益丰富。仅 30 万 t 的乙烯装置, 每年即可获得副产物环戊二烯 7 ~ 9 kt, 因而开发 COC 的合成技术有着重要意义。

COC 的制备方法有 2 种: 开环移位聚合和加成聚合。在开环移位聚合中, 聚合单体通过双键断裂移位形成新的双键, 所得的大分子链中带有大量残余双键, 因此其电介常数较高, 抗氧化性能及耐化学性较差^[1]。若要将此类树脂用作光学、电子材料, 则需要通过加氢反应, 以除去其高分子链中 98% 以上的双键。而加成聚合所得产物的分子链中不带有残余双键, 因此无需再进行加氢反应。茂金属催化剂的出现, 大幅度地提高了环烯烃的加成聚合活性, 降低了生产成本, 加速了 COC 的工业化和商品化, 而且通过调整茂金属催化剂的结构和反应条件, 可以

收稿日期: 2005-11-09

基金项目: 中国石化上海石化股份有限公司资助项目

作者简介: 姚臻(1972-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为聚合反应工程; 曹堃(1967-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为聚合反应工程及高分子材料, 通讯联系人, 0571-87951832, kcao@che.zju.edu.cn。

有效地控制共聚产物链中结构单元的序列分布和空间构型,达到分子设计的目的。

关于 COC 制备综述文献中,关于 COC 的性能、催化体系、反应机理等方面较多^[2-4]。本文介绍了采用加成聚合时,茂金属催化剂及其配体的结构、聚合条件等对聚合活性、产物组成及性能的影响。

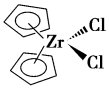

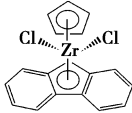
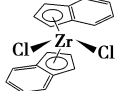
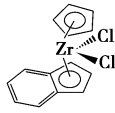
1 茂金属催化体系

Kaminsky 等^[5]首先发现了茂金属/甲基铝氧烷(MAO)催化体系可以催化环烯烃加成均聚合,但环烯烃均聚物熔点高于其分解温度,难以加工,需要通

过与 α -烯烃共聚改性,随后又进行了茂金属催化环烯烃与 α -烯烃共聚的研究^[6]。能催化环烯烃与 α -烯烃共聚的金属化合物主要是 Ti 和 Zr 系,这两类在通常情况下活性无多大差别。以 Ti 和 Zr 系催化乙烯与 NBE 共聚为例,只有在较低 NBE/乙烯比例条件下,Zr 系比 Ti 系的活性稍高;相反在较高的 NBE/乙烯比例条件下,Ti 系的活性反而比 Zr 系的要高些^[7]。

相比之下,茂金属催化剂的对称性和配体结构对共聚活性和产物结构的影响则更大。按照对称性茂金属催化剂可分为 5 类^[8],如表 1 所示。

表 1 茂金属按对称性的 5 种分类

I	II	III	IV	V
C _{2v}	C _s	C _s	C ₂	C ₁
有一对称轴和一个对称面	只有一个水平对称面	只有一个垂直对称面	只有一条对称轴	没有对称性
				

茂金属催化剂的对称性对 NBE 和乙烯共聚产物的微观结构有很大的影响。NBE 的结构如图 1 所示。

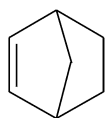


图 1 NBE 的分子结构

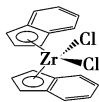
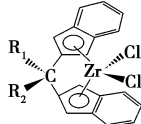
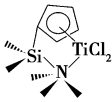
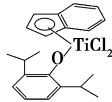
由于 NBE 存在一个桥碳,所以茂金属催化剂的对称性将直接影响 NBE 插入增长链的方向。如果是 I 和 II 型催化剂,NBE 插入增长链的方式不受限制,是任意的,所生成的是无规共聚物。而对于 III、IV、V 型催化剂,NBE 是以桥碳背对位阻大的配体方向插入增长链的,这就造成了共聚产物的等规构象。NBE 含量相同时,由不同对称性催化剂制备的共聚物,其玻璃化转变温度(T_g)存在差别,一般等规共聚物的玻璃化温度(T_g)比无规共聚物高 5~8℃^[9]。按配体结构特征茂金属催化体系又可分为 4 类,如表 2 所示。

茂金属催化剂的配体对聚合产生的影响,目前认为是由电子和体积 2 种效应所致:

(1) 电子效应。由于活性成分^[10]中配体上的烷基取代改变了配体的电子云密度,进而改变中心金属离子的电子云密度,导致对聚合速度产生影响。通过增加中心金属离子的电子云密度,可以减弱单

体与活性中心金属离子的配位作用,有利于单体进行增长反应;同时中心金属离子具有较高的电子云密度,削弱了金属-烷基键,同样有利于烯烃单体的插入反应^[8]。

表 2 茂金属按配体特征的 4 种分类

A	B
三明治型	桥联型
	
C	D
半三明治型	O-2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ 杂配体型
	

(2) 体积效应。配体上的烷基取代和配体间的碳或硅桥是产生体积效应的 2 个因素,催化剂配体位阻增大将使催化剂活性降低。配体上的烷基取代会增大催化剂的位阻,所以配体上的烷基取代有电子和体积双重效应,电子效应增大催化剂活性,体积效应则相反。配体间的碳或硅桥则增大有效空间,从而减小位阻。当桥上碳数为 2 时,催化剂活性较好,大于 2 时两个配体桥头距离加长,两配体和金属

离子形成夹角增大,使得催化剂活性和立构选择性降低^[11]。

具有柄形结构的茂金属催化剂[如 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$]和含有亚甲基桥联茱萸基配体的茂金属催化剂[如 $\text{R}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$]的共聚活性最高^[12],这是电子效应和体积效应共同作用的结果。因为这2种茂金属催化剂的配体上既有给电子的苯环又有桥碳。由这类桥联型催化剂制备的COC中,共聚单体呈现无规序列分布,共聚物为无定形结构,具有很好的透明性,它在可见光区和近紫外光区的透过率可达90%以上,具有很低的光学各向异性和双折射性^[13]。

茂金属催化剂对COC序列结构也有很大的影响。对NBE的均聚无活性或活性很小的催化剂不会在共聚物中产生2个及以上的NBE重复结构单元,易得交替共聚物;反之,对NBE均聚有较高活性的催化剂能产生多个连续的NBE结构单元(2个或3个),但3个连续NBE结构单元含量通常也很少,一般不可能得到4个以上连续的NBE结构单元。共聚物中NBE含量一般都低于50%(摩尔分数),仅 $i\text{-Pr}(\text{IndCp})\text{ZrCl}_2$ 、 $i\text{-Pr}[(\text{Me}-\text{Cp})\text{Ind}]\text{ZrCl}_2$ 、 $i\text{-Pr}(\text{FluCp})\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 等对NBE均聚有活性的催化剂才能得到NBE摩尔分数超过50的共聚物。Dieter Ruchatz和Gerhard Fink^[14]对13种不同类型茂金属催化剂做了研究,总结出了共聚物链的序列结构和结构单元空间构型对催化剂的依赖关系。

2 聚合反应条件

2.1 投料比的影响

投料比对反应活性、聚合物分子质量以及链结构都有影响,如Nomura等^[15]以4种D类催化剂 $\text{Cp}'\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ [其中, $\text{Cp}' = \text{Ind}$ (1), C_5Me_5 (2), $^t\text{BuC}_5\text{H}_4$ (3), $1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ (4)和一种C类 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiCl}_2$ (5)]分别催化NBE与乙烯共聚,实验表明:①对于4种D类催化剂,当NBE的起始浓度增加时,共聚物的分子量变小,反应活性也是降低的,而对于属于C类的催化剂(5),即被称为半三明治型催化剂,随NBE的起始浓度增加,反应速率先增大后减小,在NBE/乙烯摩尔比等于1附近存在一个极大值,即最佳投料比^[16];②催化剂(4)的配体上有2个位阻很大的叔丁基基团,其催化活性比其他几种催化剂要小2个数量级,这表明随配体

位阻的增加,催化剂活性有所下降。

聚合活性随NBE含量的增加而降低可以这样来解释:乙烯比NBE的竞聚率一般要大几十到几百倍。在链增长过程中,活性链与NBE单体的反应可看成是共聚的控制步骤,这一环节决定了聚合反应的速率。当NBE浓度增加时,活性链受NBE进攻的几率也增大,从而降低了聚合速率。在Nomura的催化剂(2)的数据中尤为明显,几乎是随NBE浓度增加一倍,催化剂活性就降低一倍。原因是这种催化剂配体的体积效应只对NBE进入配位区域的阻碍作用明显,对乙烯进入配位区域的阻碍作用尚不明显。当配体的空间位阻增大到对乙烯进入配位区域亦有明显的阻碍作用时,NBE浓度的增加和反应活性的降低就没有这样近乎反比的关系了。

COC中共聚单体的比例对其 T_g 具有较大影响。NBE/乙烯投料比增大,则共聚物 T_g 升高。调节2种共聚单体的比例可使共聚物 T_g 在一个很宽的区间内变化,当NBE的摩尔分数在10%~80%内变化时,相应的共聚物 T_g 在20~260℃变化。另外在NBE与乙烯的共聚物中,当NBE的摩尔分数大于14%时,共聚物才开始表现出无定型性^[17]。

2.2 聚合温度的影响

和多数化学反应一样,随着温度的升高,聚合速率也相应增大。特别是对于C类催化剂在最佳投料比下,温度对共聚速率的影响尤为显著^[16]。60℃时的聚合速率是30℃时的5倍,90℃时的聚合速率是30℃时的15倍。温度对竞聚率也有较大的影响。对于A、B、D3类催化剂,温度升高,乙烯的竞聚率增大,所以低温有利于NBE插入增长链。而C类催化剂则是高温更易于NBE插入,并且温度越高将得到更多的交替结构单元序列。这可能是受配体的位阻效应和聚合温度的综合影响。

其他影响因素还有Al/Zr(Ti)比、茂金属催化剂浓度等,限于篇幅,在此略过。

3 结语

目前对COC制备的研究主要是集中在考察催化剂、反应物浓度、聚合温度等对共聚反应和产物微观结构的影响,而关于反应过程中的工程问题,如加料混合方式、反应体系的流变特性和气液分布及扩散特性等对反应进程和产物结构性能的研究尚十分缺乏。

(下转第73页)

研究阶段,计划让参加项目的企业负担费用的1/2。如进展顺利,2006年3月将开始公募。工業材料(日),2005,53(12):12

可在大气中使用的轻量而柔和的有机材料驱动装置

日本日立制作所(日立製作所)基础研究所开发了使用有机材料的、轻量而柔和的驱动装置。通过给混有碳纳米颗粒的导电性有机材料施加电信号,使其产生焦耳热,该有机材料驱动装置就是利用热膨胀产生的材料伸缩变形工作的,它可在大气中几伏到几十伏的低电压下工作。过去,在低电压下工作的驱动装置只能在溶液中使用,若在大气中使用必须施以高电压,从而使其很难在大范围内使用。

该驱动装置可用于医疗器械、微型机器人等很多领域。利用电信号产生力和位移的驱动装置已经被用于精密机械及产业用机器人等领域,但新开发的有机材料驱动装置除具有轻量、柔和的特征外,可以在低电压下工作,所以有望被用于医疗上能动导管、恢复治疗仪器及

微型机器人等。

工業材料(日),2005,53(12):12-13

掺有特殊纳米钛材料的光催化腈纶

日本 Exlan 工业公司开发出迄今为止无法实现的在多维空间上具有自清洁能力的光催化腈纶纤维。通过将纳米大小的特殊钛(尺寸只是过去作为光催化使用的氧化钛的1/10)掺入其中,这种腈纶纤维除了可消除四大恶臭和烟臭味以外,对苯、甲苯、二甲苯等用普通化学除臭法很难消除的挥发性有机化合物也有很强的除臭功能。由于该腈纶表面是由直径为数十纳米的微孔构成的多层构造,因此与过去使用的产品相比,其表面积大幅增加,因此能吸附更多的臭味、细菌、污物等有机物质。

工業材料(日),2005,53(12):13

光感应型重金属吸附/脱除材料

日本板硝子(板硝子)公司和东京电力(東京電気)大学工学部铃木副教授领导的研究小组共同开发了具有以下功能

的光感应型重金属吸附/脱除材料“C&R Checker”:通过光照射,可灵敏地吸附/脱除水溶液中的各种金属离子,而且可根据颜色的变化确认其状态。

一些能有效除去/回收工厂废水、废液中含有的金属离子、特别是重金属离子的方法,如药剂法、离子交换树脂法、中和凝集沉淀法、重金属捕集剂法等已经实用化,但这些方法存在下述问题:设备庞大、前处理复杂、处理时间长、处理成本高、安全操作需要掌握专门知识多及使用强酸、有机溶剂等造成环境污染的材料等。该公司注意到一种光致变色化合物,它根据有、无光照射产生颜色变化,而且对应于有、无可见光进行反应,吸附/脱除金属离子。将含有光致变色的高分子材料混入玻璃纸中,开发了只通过可见光照射就可以进行金属离子吸附/脱除的产品 C&R Checker。根据颜色变化(吸附时为黄色,脱除时为无色)通过目视就可以确认其状态,只用可见光就可以进行初期处理,不需使用强酸、有机溶剂等,而且耐久性优良,可反复使用。 化学工業時報(日),2005(2583):4

(上接第69页)

参考文献

- [1] 罗祥,伍青.环烯烃加成聚合[J].石油化工,2001,30(7):567-570.
- [2] 赵健,吕英莹,胡友良.环烯烃聚合物的合成和应用研究进展[J].化学进展,2001,13(1):48-55.
- [3] 刁中文,伍青.环烯烃加成聚合研究开发进展[J].高分子通报,2001(1):53-59.
- [4] 马海燕,黄吉玲,钱延龙.开环移位聚合研究进展[J].分子催化,1999,13(3):229-239.
- [5] Kaminsky W, Bark A, Steiger R. Stereospecific polymerization by metallocene/aluminoxane catalysts[J]. J Mol Catal, 1992, 74: 109-119.
- [6] Kaminsky W, Noll A. Copolymerization of norbornene and ethene with homogenous zirconocenes/methylaluminoxane catalysts [J]. Polymer Bull, 1993, 31: 175-182.
- [7] 王齐,翁建华,徐君庭.茂金属催化乙烯与降冰片烯共聚合研究[J].高分子学报,1998(2):154-159.
- [8] 朱银邦.负载化茂金属催化剂及催化丙烯聚合的研究[D].杭州:浙江大学,2002.
- [9] Peter Po-Jen Chu, Men-Hsung Cheng. Conformational conversion and local packing of cyclic olefin copolymers [J]. Macromolecules, 2000, 33: 9360-9366.
- [10] Kaminsky W. Polymerization catalysis [J]. Catalysis Today, 2000, 62: 23-24.
- [11] Wang Qi, Weng Jianhua, Fan Zhiqiang, et al. Influence of mixed aluminoxane systems on ethylenenorbornene copolymerization catalyzed by metallocene [J]. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 1101-1107.
- [12] Kaminsky W, Laban A. Metallocene catalysis [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222: 47-61.
- [13] Land H J, Osan F, Wehrmeister T. New cycloolefin copolymers applying metallocene technology [J]. Polym Mater Sci Eng, 1997, 76: 22-23.
- [14] Ruchatz D, Fink G. Ethene-Norbornene copolymerization using homogeneous metallocene and half-sandwich catalysts: Kinetics and relationships between catalyst structure and polymer structure(2): Comparative study of different metallocene- and half-sandwich/ methylaluminoxane catalysts and analysis of the copolymers by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Macromolecules, 1998, 31: 4674-4680.
- [15] Nomura K, Tsubota M, Fujiki M. Efficient ethylene/norbornene copolymerization by (aryloxo)(indenyl)titanium(IV) complexes-MAO catalyst system [J]. Macromolecules, 2003, 36: 3797-3799.
- [16] Phu-Dennis T, Kaminsky W. Ethene/norbornene copolymerization by [Me₂Si(3-^{tert}BuCp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂/MAO-catalyst [J]. J Zhejiang University Science, 2003(4): 121-130.
- [17] Seung Y P, Kyu Y C, Kwang H S, et al. Kinetic modeling of ethylenenorbornene copolymerization using homogeneous metallocene catalysts [J]. Macromolecules, 2003, 36: 4216-4225. ■