http://pmse.scu.edu.cn

茂锆金属催化体系下环烯烃共聚物的制备

王超亚[1]，何广湘[1]，杨索和[1]，靳海波[1]，刘若凡[2]，金玉顺[2]，伍一波[2]

（1. 北京石油化工学院 新材料与化工学院 燃料清洁化及高效催化减排技术北京重点实验室，北京 102617；
2. 北京石油化工学院 新材料与化工学院 特种弹性体复合材料北京重点实验室，北京 102617）

摘要：环烯烃共聚物（COC）具有优良的光学性能，广泛地应用于镜头及液晶显示屏用导光板等方面，因此，研究COC树脂的合成工艺条件是十分必要的。文中采用茂锆金属催化体系以加成聚合方式催化制备了COC树脂，考察了乙烯进气速率、反应时间、铝锆摩尔比（Al/Zr）、茂锆金属催化剂浓度、反应温度对制备COC树脂的影响，并对COC树脂的分子结构使用核磁共振（^{13}C-NMR）、傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）进行了分析，对COC树脂的热性能、光学性能、力学性能使用差示扫描量热仪、热重分析仪、紫外分光光度计和拉伸测试机进行了表征。结果表明，控制通入乙烯流速为3 mL/min、反应时间为30 min、Al/Zr为1500、茂锆金属催化剂浓度为6×10^{-5} mol/L、反应温度为70 ℃时，所得COC树脂的玻璃化转变温度（T_g）约为135 ℃，在可见光范围内透过率约为92%，与市售高端COC树脂产品相近。

关键词：环烯烃共聚物；降冰片烯；乙烯；茂锆催化剂
中图分类号：TQ325.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0011-10

环烯烃共聚物(Cyclo olefin copolymer，COC)是一种由环烯烃与乙烯或其它α-烯烃共聚而成的高附加值工程塑料。COC树脂分子链中环烷烃的比例越高，其玻璃化转变温度T_g就越高；环状结构与链状结构垂直排列，偏极异方性较小，因此几乎不会产生双折射；COC树脂完全由碳氢元素组成，分子中不含极性官能团，因此吸水性很低；且分子结构中不含孤对电子、不饱和键、发色官能团，因此具有极其优异的透明度及极佳的低介电常数[1~4]。COC树脂性能优良，在镜头及液晶显示屏用导光板等光学制品方面，以及医疗检测仪器和电子器件等领域有重要的应用价值[5]。

降冰片烯单体具有桥环结构，以降冰片烯为单体制备的环状聚合物具有高强度、高耐磨性等特点，并且降冰片烯具有较大的环张力，容易与乙烯等其它α-烯烃共聚。降冰片烯与乙烯的共聚有开环易位聚合和加成共聚2种方式。通过开环易位聚合方式得到的聚合物 (Cyclo olefin polymer，COP)结构中含有大量不饱和双键，制备COC树脂时还需要对COP中的不饱和双键进行后续复杂的氢化过程[6]。与开环易位聚合不同，加成聚合采用茂锆金属、甲基铝氧烷(MAO)等高活性催化剂，制备的聚合物无需进行后续氢化，简化了生产过程。此外，加成聚合产物中保留了降冰片烯的五元环，因此其性能优于通过开环易位过程制得的COC树脂。

德国化学家Ziegler最早使用$TiCl_4/AlEt_3$体系催化烯烃聚合，但是用Ziegler-Natta催化剂催化降冰片烯与乙烯共聚时，催化机理比较复杂，并且有聚乙烯等副产物产生，共聚物的产率较低[7]。王齐等[8]用Me_2SiCp_2Mt(Mt=Zr,Ti)/MAO催化降冰片烯与乙烯共聚合，研究了不同条件下的烯烃共聚反应动力学，发现Zr系催化剂较Ti系催化剂在相同条件下具有更

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0191
收稿日期：2023-12-07
基金项目：国家自然科学基金资助项目（91634101）；北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目（IDHT20180508）
通讯联系人：靳海波，主要从事多相催化反应工程研究，E-mail: jinhaibo@bipt.edu.cn；
刘若凡，主要从事配位聚合研究，E-mail: Ruofanliu@bipt.edu.cn

佳的催化性能，但是聚合条件不利于工业生产。Yasunori等[9]用双（吡咯烷亚胺）钛催化降冰片烯与乙烯共聚合，阐述了降冰片烯与乙烯共聚的聚合机理，发现共聚物中降冰片烯具有很高的掺入率，得到的共聚物立体规整度较低。日本瑞翁公司、美国泰科纳等公司[10,11]采用茂金属催化剂/MAO催化体系催化降冰片烯与乙烯共聚合，得到了玻璃化转变温度较高的环烯烃共聚物，但是玻璃化转变温度过高不利于后期的加工成型，而且材料的透光率不高。Kaminky等[12]用茂金属催化剂/MAO体系催化环烯烃与乙烯共聚，根据^{13}C-NMR谱计算了共聚单体含量，但并未对环烯烃共聚物的性能进行分析。

相较传统聚烯烃材料，环烯烃共聚物性能更优[13]。以往茂金属催化体系制备环烯烃共聚物的实验条件不明确，且实验装置较复杂。本文简化了共聚反应的实验装置，根据^{13}C-NMR谱图，对分子链末端结构进行分析，提出了共聚机理。根据GPC测定结果及聚合机理确定了降冰片烯与乙烯共聚的最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 主要原料

乙烯：北京燕山石化，纯度99.9%，直接使用；降冰片烯(NBE)：百灵威公司，纯度99.6%，降冰片烯溶于甲苯并用0.3 nm分子筛除水后使用；甲苯：纯度99%，甲苯经0.3 nm分子筛除水后使用；rac-乙烯双(1-茚基)二氯化锆 (rac-[En(Ind)$_2$]ZrCl$_2$)：百灵威公司；甲基铝氧烷（MAO）：北京华威瑞科化学公司，浓度10%，溶于甲苯溶液。

1.2 实验方法

降冰片烯与乙烯的共聚反应在无水无氧状态下的100 mL三口烧瓶中进行。首先，将干净的三口烧瓶烘烤10 min以上，然后抽真空充氮气，重复3次。在三口烧瓶中加入磁子、溶剂甲苯、单体NBE，并通入乙烯，在设定温度的金属浴上加热一段时间，使乙烯溶解度达到饱和。然后依次加入助催化剂MAO和主催化剂rac-乙烯双(1-茚基)二氯化锆后开始聚合反应。达到设定的反应时间后，用酸化乙醇终止、沉淀。产物用乙醇洗涤、过滤后，在60 ℃真空干燥24 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：由美国Thermo公司生产的Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）测定。以氯仿（$CHCl_3$）为溶剂，将所制备的环烯烃共聚物溶于氯仿中，配制样品浓度为4.0~6.0 mg/mL的溶液进行测试，扫描次数64次，分辨率4 cm^{-1}。

1.3.2 核磁共振碳谱分析（^{13}C-NMR）：由德国Bruker公司生产的Vance 400 MHZ型核磁共振谱仪测定。氘代氯仿（$CDCl_3$）为溶剂，以四甲基硅烷（TMS）为内标物。

1.3.3 相对分子质量及其分布测定：由美国Waters公司的Alliance HPLC 2695型凝胶渗透色谱仪（GPC）测定。样品浓度为1.5~2.0 mg/mL，以四氢呋喃（THF）为流动相，测试温度为30 ℃，流速为1.0 mL/min，样品质量分数为0.3%。

1.3.4 差示扫描量热分析：由美国TA公司生产的DSC Q2000型差示扫描量热仪（DSC）测定。测试时的氮气流速为50 mL/min。先以10 ℃/min的速度从常温升至250 ℃，并在此温度保持10 min，以消除热历史；然后以10 ℃/min的速度降至－30 ℃，最后以10 ℃/min的速度从－30 ℃升至220 ℃。

1.3.5 热稳定性分析：由美国TA公司生产的TG Q500型热重分析仪（TG）测定。测试时的氮气流速为50 mL/min，以10 ℃/min的速度从常温升至600 ℃。

1.3.6 透过率测定：采用日本岛津公司生产的UV-2450型紫外可见光分光光度计测定。波长范围为350~700 nm。

1.3.7 拉伸性能测试：依据ASTM D412-16（2021）标准，由美国ITW公司生产的INSTRON 3366型拉伸测试机测定。测试时，样品条夹具固定为20 mm，拉伸速率为5 mm/min。将所得环烯烃共聚物压成宽9.69 mm、厚0.15 mm、长39.55 mm的矩形样品条，市售宝理5013型COC树脂压成宽9.54 mm、厚0.25 mm、长39.67 mm的矩形样品条。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

环烯烃共聚物及单体降冰片烯的红外光谱如Fig.1所示。由红外谱图可知，940 cm^{-1}处出现了[2,

2, 1]庚烷环的特征吸收峰,这是加成型环烯烃聚合物的特征吸收峰。1453 cm^{-1} 处是C—H面内弯曲振动,2866 cm^{-1} 处出现了次甲基—CH的伸缩振动吸收峰,且2944 cm^{-1} 处出现了亚甲基—CH_2的特征吸收峰[14]。此外,1600 cm^{-1} 处出现了降冰片烯C=C的特征吸收峰,但是在聚合物谱图中未出现,说明降冰片烯的C=C发生了加成反应。综上所述,实验制备的环烯烃共聚物为加成聚合的产物。

2.2　^{13}C-NMR谱图分析

环烯烃共聚物的^{13}C-NMR谱图如Fig.2所示。根据文献[9]与市售宝理5013型COC树脂的^{13}C-NMR谱图可以对共聚物的^{13}C-NMR谱图作出分峰,其对应各部分C原子位置及积分峰面积如Tab.1所示。

由此可知,聚合物中的C个数比例为2C/3C:1C/4C:5C/6C:7C:αC/βC =0.34:0.47:0.5:(0.17 × 2):0.5,于是,2C/3C:1C/4C:5C/6C:7C:αC/βC的C原子比例为2:2:2:1:2,这与所预设的共聚物的碳原子结构符合,因此^{13}C-NMR谱图证明了降冰片烯与乙烯加成共聚得到了环烯烃共聚物。

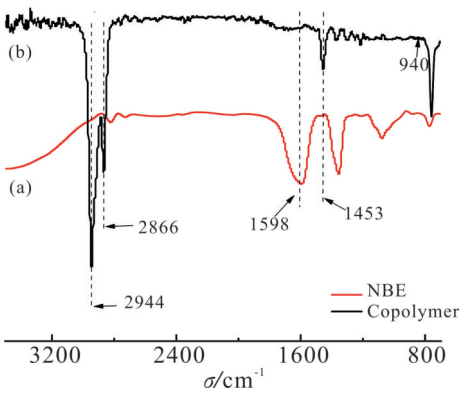


Fig. 1　FT- IR spectra of cyclic olefin copolymers: (a) NBE; (b) copolymer

2.3　聚合机理

聚合反应从降冰片烯插入由主催化剂rac-[En(Ind)$_2$]ZrCl$_2$和MAO产生的过渡态络合物的Zr-CH_3键开始(如Fig.3所示),所得共聚物中应当具

Tab. 1　Position and integrated peak area of C atom in each part

C atom	5C/6C/αC/βC	7C	1C/4C	2C/3C
δ	28~30	32~35	37~43	45~49
Integrated peak area	1	0.17	0.47	0.34

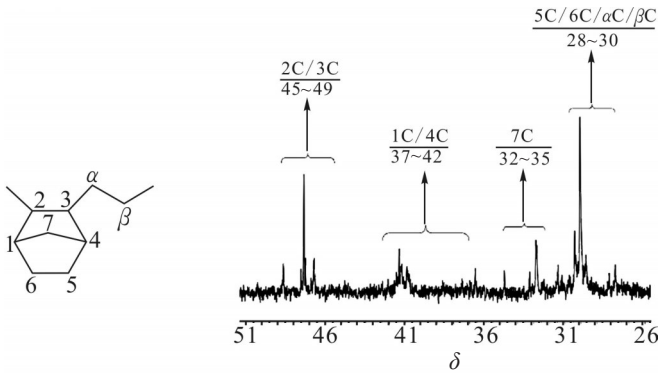


Fig. 2　^{13}C-NMR spectra of cyclic olefin copolymers

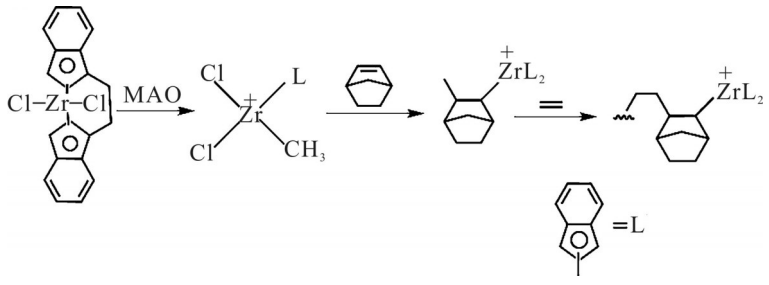


Fig. 3　Chain-initiation reaction diagram of norbornene-ethylene copolymer

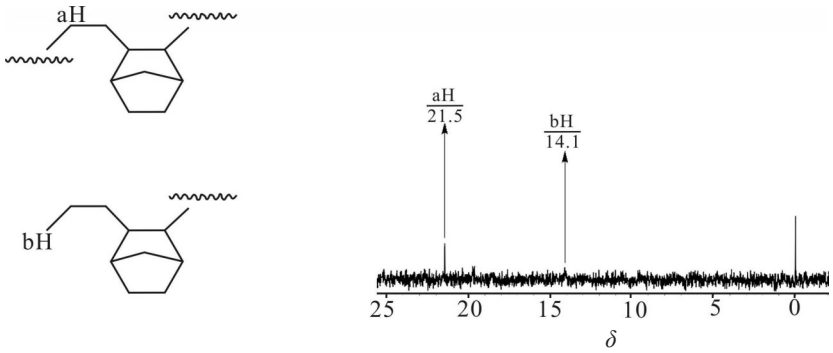


Fig. 4 ^{13}C-NMR spectra of the end structure of cyclic olefin copolymer chain segment

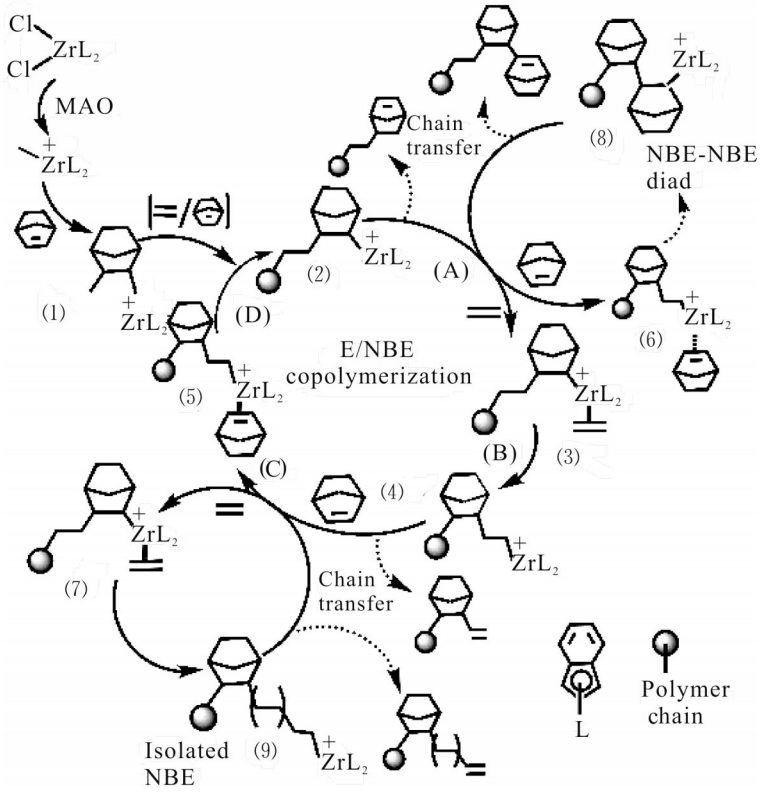


Fig. 5 Reaction mechanism of norbornene-ethylene copolymer

有CH_3-E-NBE-结构。由Fig.4的^{13}C-NMR谱图可以看出，δ14.1附近的吸收峰归属于链末端结构CH_3-E-NBE-的甲基碳的峰b。而且，在δ21.5附近可检测到归属于CH_3-E-NBE-链端结构的亚甲基碳的峰a[15]。因此，可以推测聚合反应是通过NBE插入开始的，导致引发链末端结构CH_3-E-NBE-的形成[16]。

对于共聚物分子链末端结构[9]，Fig.4中δ29.7，34.9，36.8和38.9处的峰分别归属于源自NBE-E-链末端的C6，C7，C1和C2。衍生自NBE-E链末端的其他碳（C3，C4和C5）与源自主链NBE单元的峰重叠。此外，在^{13}C-NMR谱图中没有发现乙烯均聚链段（E-E-正丁基的CH_3；约δ12.1）和共聚物上甲基（E-NBE-乙基的CH_3，约δ12.0-14.0）的峰[15]。表明在聚合过程中，聚合物增长链的末端主要是NBE插入共聚物长链末端。

因此，主催化剂rac-[En(Ind)$_2$]$ZrCl_2$和助催化剂MAO催化剂体系催化降冰片烯与乙烯共聚的聚合机理如Fig.5所示。

Tab. 2 Molecular weight and distribution of polymers obtained with different ethylene intake rates

Run	Ethylene intake rate/ ($mL \cdot min^{-1}$)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI	Yield/%
a	2.0	1.41	1.99	1.42	27.8
b	2.5	1.44	2.55	1.77	37.7
c	3.0	1.38	2.62	1.89	37.8
d	3.5	1.77	2.52	1.42	49.5
e	5.0	2.23	3.91	1.76	53.2

助催化剂MAO上的甲基取代主催化剂rac-[En(Ind)$_2$]ZrCl$_2$上的2个Cl原子，并形成活性中心。然后，单体与活性中心配位，形成过渡态络合物。也即是(1)过程，链段末端核磁分析也印证了此过程。在(1)过程完成后，链增长主要是由乙烯（E）和降冰片烯（NBE）按照(A)-(B)-(C)-(D)的顺序依次插入。(A)-(B)-(C)-(D)过程经过若干循环后，根据链段末端核磁分析，最后位点由降冰片烯插入，乙烯不再转移，分子链不再增长，聚合反应结束。

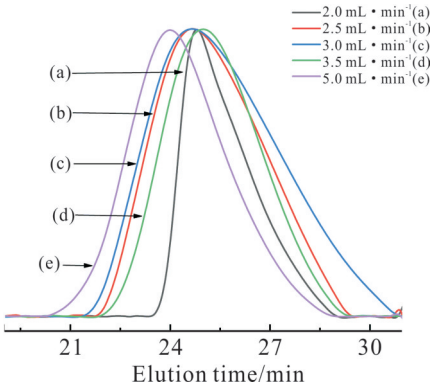


Fig. 6 GPC diagram of polymers obtained with different ethylene intake rates of (a) 2 mL/min, (b) 2.5 mL/min, (c) 3 mL/min, (d) 3.5 mL/min and (e) 5 mL/min

2.4 实验条件对相对分子质量及其分布的影响

2.4.1 乙烯进气速率对相对分子质量的影响：在聚合反应过程中以乙烯进入三口烧瓶的流速来判断乙烯掺入量。据文献报道[17]，降冰片烯的均聚反应温度为60~70 ℃，主催化剂浓度约为4~6×10^{-5} mol/L，Al/Zr约为1000~2000。本文固定聚合反应温度为60 ℃、主催化剂浓度为6×10^{-5} mol/L，Al/Zr为1500，改变乙烯的进气速率，制备了一系列环烯烃共聚物，共聚物的GPC结果如Fig.6和Tab.2所示。

可以看出，随着乙烯进气速率的增加，共聚物的数均分子量先保持在14000左右，然后逐渐增加。乙烯的空间位阻较小，有利于其与空间位阻较大的降冰片烯结合。在2~3 mL/min的进气速率内，乙烯插入共聚物中的数量并未随流速的增加而增加，因此数均分子量稳定在14000左右。Fink及其同事曾做了相关研究[16]，茂金属的存在可以活化乙烯中的C—H键。但若是共聚物分子链段最后插入降冰片烯，则乙烯插入降冰片烯这一过程会受到更大的阻碍。如前所述，由^{13}C-NMR谱图可知，在共聚物分子链段的末端，插入的是降冰片烯，因为降冰片烯较乙烯插入共聚物分子链末端更容易。因此随进气速率增加，降冰片烯插入较多，相对分子质量较大的降冰片烯含量增多，聚合物的相对分子质量增大。

2.4.2 反应时间对相对分子质量的影响：乙烯以2~3 mL/min的速率通入时，共聚物的相对分子质量及其分布控制较好，速率增加时，共聚物中降冰片烯含量增多，相对分子质量及其分布不易控制。乙烯进气速率为3 mL/min时，共聚物的相对分子质量适中，稳定性较好。因此，固定乙烯通气速率为3 mL/min、温度为60 ℃、主催化剂浓度为6×10^{-5} mol/L、Al/Zr为1500，改变反应时间，制备了一系列环烯烃共聚物，共聚物的GPC结果如Fig.7和Tab.3所示。

可以看出，随着反应时间的延长，共聚物的数均分子量先平缓在14000左右，然后有降低的趋势。反应时间过短，聚合反应不充分，影响聚合物高分子量的形成，共聚物相对分子质量及其分布不均匀；反应时间过长，会导致副反应（如乙烯均聚等）发生，从而降低共聚物的相对分子质量。此外，反应时间过长会导致共聚物相对分子质量的分布变宽，不利于加工。共聚反应在1 h以内基本完成，反应完成后，分

子链不再增长，随着时间的延长，并不能增加共聚物的相对分子质量。

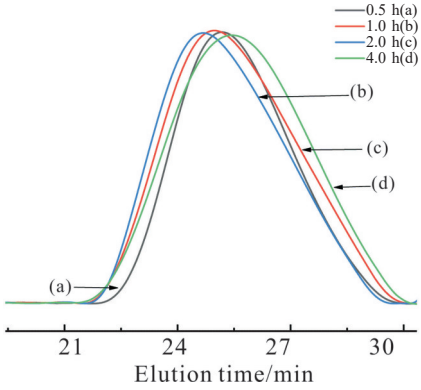


Fig. 7 GPC diagram of polymers obtained at different reaction time of (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 4 h

2.4.3 Al/Zr对相对分子质量的影响：共聚反应在1 h内基本完成，反应时间为30 min时，环烯烃共聚物的相对分子质量及其分布控制较好。因此把反应时间固定在30 min，乙烯通气速率为3 mL/min、温度为60 ℃、主催化剂浓度为6×10^{-5} mol/L，改变Al/Zr，制备了一系列环烯烃共聚物，共聚物的GPC结果如Fig.9和Tab.4所示。

可以看出，随着Al/Zr的增加，共聚物的相对分子质量有降低的趋势。随着MAO用量的增多，形成的活性中心相应增多，链增长更快。而乙烯单体中C—H的转移需要Zr原子、C_α、C_β和C—H原子（a原子）共面（如Fig.8所示），如果最后插入的单体是降

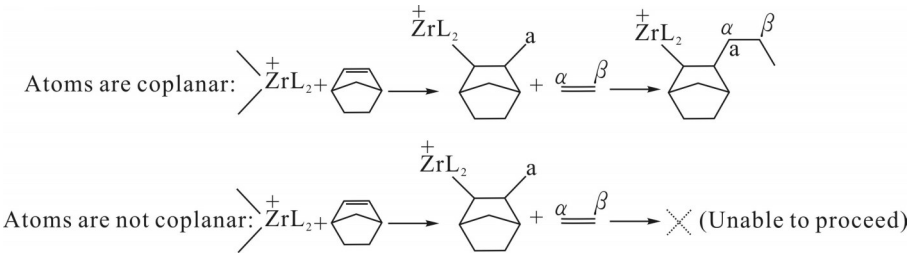


Fig. 8 Chain transfer reaction diagram of norbornene-ethylene copolymer

Tab. 3 Molecular weight and distribution of polymers obtained at different reaction time

Run	*t*/h	$M_n\times10^{-4}$	$M_w\times10^{-4}$	PDI	Yield/%
a	0.5	1.38	2.24	1.63	32.2
b	1.0	1.37	2.48	1.88	40.7
c	2.0	1.44	2.55	1.77	37.7
d	4.0	1.16	2.22	1.92	37.9

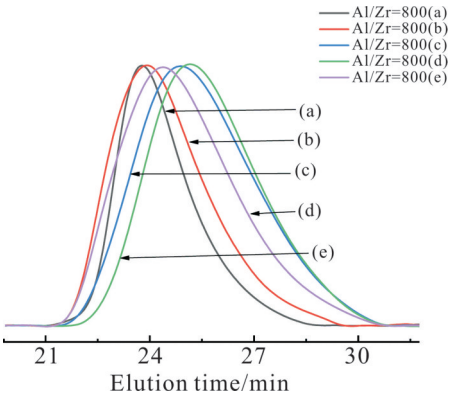


Fig. 9 GPC diagram of polymers obtained with different Al/Zr of (a) 800, (b) 1000, (c) 1500, (d) 2000 and (e)2500

冰片烯，则无法达到原子共面（如Fig.8所示）。如前所述，共聚物分子链末端正是降冰片烯最后插入，如果分子链过长，那么无法达到原子共面，乙烯单体中的C—H不再转移，分子链增长停止。因此，聚合物相对分子质量有降低的趋势。

2.4.4 主催化剂浓度对相对分子质量的影响：Al/Zr过低，降冰片烯与乙烯的转化率过低，过高则加大了生产成本，因此，固定Al/Zr为1500，反应时间为30 min、乙烯通气速率为3 mL/min、温度为60 ℃，改变主催化剂浓度，制备b一系列环烯烃共聚物，共聚物的GPC结果如Fig.10和Tab.5所示。

可以看出，随着催化剂浓度的增加，共聚物的相对分子质量有降低的趋势。实际上，主催化剂对相

Tab. 4 Molecular weight and distribution of polymers obtained with different Al/Zr

Run	Al/Zr	$M_n\times10^{-4}$	$M_w\times10^{-4}$	PDI	Yield/%
a	800	2.99	3.77	1.26	15.3
b	1000	2.38	7.70	1.56	22.7
c	1500	1.41	2.55	1.80	35.1
d	2000	1.20	2.11	1.75	27.3
e	2500	1.73	3.14	1.82	39.2

Tab. 5 Molecular weight and distribution of polymers obtained with different concentrations of co-catalyst

Run	Catalyst concentration$\times10^5$ / (mol·L^{-1})	$M_n\times10^{-4}$	$M_w\times10^{-4}$	PDI	Yield/%
a	2	2.84	3.35	1.18	15.6
b	4	2.45	3.05	1.24	25.9
c	6	1.97	2.65	1.35	30.9
d	8	1.14	1.82	1.59	24.6
e	10	1.15	2.21	1.92	24.3

对分子质量的影响和上述Al/Zr类似。随着催化剂浓度的增大,形成的活性中心增多,聚合物链增长。如前所述,分子链增长更容易使乙烯中的C—H转移中止,当乙烯不再转移,降冰片烯最后插入聚合物,聚合反应随之结束。吕飞[18]做降冰片烯与乙烯共聚实验时,也发现了主催化剂和Al/Zr对相对分子质量类似的影响。

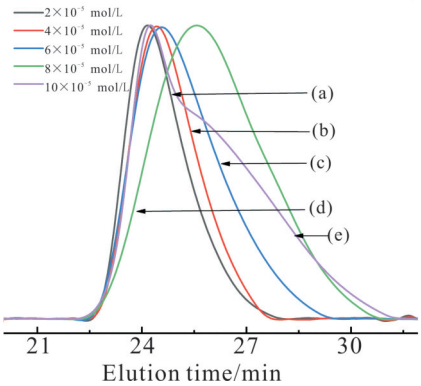


Fig. 10 GPC diagram of polymers obtained with different concentrations of co-catalyst of (a) 2×10^{-5} mol/L, (b) 4× 10^{-5} mol/L, (c) 6×10^{-5} mol/L, (d) 8×10^{-5} mol/L and (e) 10×10^{-5} mol/L

2.4.5 温度对相对分子质量的影响:由于共聚物相对分子质量随主催化剂浓度的增加而降低,过多的主催化剂不利于共聚物的合成,且其转化率也是先增加后降低,因此固定主催化剂浓度为6×10^{-5} mol/L,反应时间为30 min、乙烯通气速率为3 mL/min、Al/Zr为1500,改变温度,制备了一系列环烯烃共聚物,共聚物的GPC结果如Fig.11和Tab.6所示。

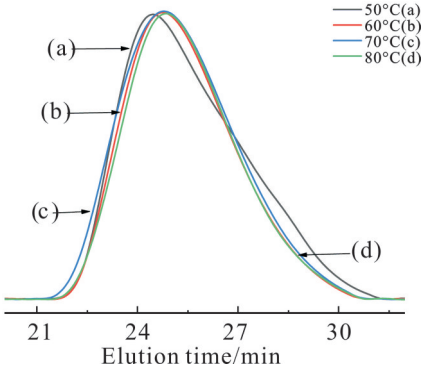


Fig. 11 GPC diagram of polymers obtained at different temperatures of (a) 50 ℃, (b) 60 ℃, (c) 70 ℃ and (d) 80 ℃

在40 ℃时,未能成功合成环烯烃共聚物。可以看出,随聚合温度升高,聚合物相对分子质量基本没有变化。事实上,温度对聚合反应活性的影响是多方面的。温度升高,一方面使催化活性增加;但温度过高也易使活性中心失活。伍青课题组[19]做降冰片烯与乙烯共聚实验时,也得到了聚合反应存在最佳反应温度的结论。聚合反应是一个可逆反应[18],在50~80 ℃内,温度升高,会小幅度提高链转移速率(k_p),但反应温度的变化仅引起活性中心小幅度的变

Tab. 6 Molecular weight and distribution of polymers obtained at different temperatures

Run	t/℃	$M_n\times10^{-4}$	$M_w\times10^{-4}$	PDI	Yield/%
	40				
a	50	1.31	2.53	1.94	33.0
b	60	1.41	2.59	1.84	38.8
c	70	1.35	2.67	1.98	28.6
d	80	1.38	2.62	1.89	30.8

化。因此在一定的温度范围内，聚合物相对分子质量并未发生大幅变化。

2.5 热性能

2.5.1 玻璃化转变温度：通过对条件实验的考察，应控制聚合实验的主催化剂浓度为6×10^{-5} mol/L、Al/Zr为1500、乙烯通气速率为3 mL/min、反应温度为70 ℃。在此条件下合成了环烯烃共聚物，DSC分析结果如Fig.12所示。

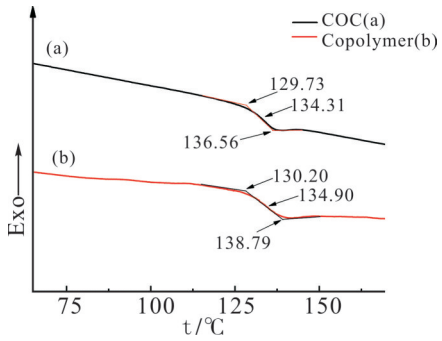


Fig. 12 Comparison of glass transition temperature of cyclio olefin copolymers
(a): COC; (b): copolymer

其中，Fig.12(a)为市售宝理5013型COC树脂，Fig.12(b)为实验合成的环烯烃共聚物，二者的玻璃化转变温度都在135 ℃附近，二者的玻璃化转变温度基本接近。

2.5.2 热重分析：实验制得的环烯烃共聚物及市售宝理5013型COC树脂的热重曲线如Fig.13所示。

由热重曲线图可以看出，实验制得的环烯烃共聚物在120~150 ℃范围内约有8%的低分子量聚合物分解；在460~500 ℃范围内约有92%的共聚物分解，其分解温度在463 ℃左右。与市售宝理5013型COC树脂相比，其分解温度低30 ℃左右，可能是因为其存在降冰片烯均聚物（在^{13}C-NMR谱图中δ35~41是降冰片烯均聚物的特征峰）[16]。但环烯烃聚合物的分解温度在460 ℃以上，也具有较好的热分解稳定性。

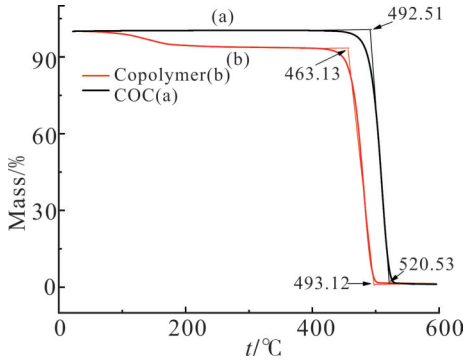


Fig. 13 Thermogravimetric curve of cyclic olefin copolymers
(a): COC; (b): copolymer

2.6 光学性能

在上述最佳反应条件下制备环烯烃共聚物。用紫外分光光度计测得其光透过率如Fig.14所示。

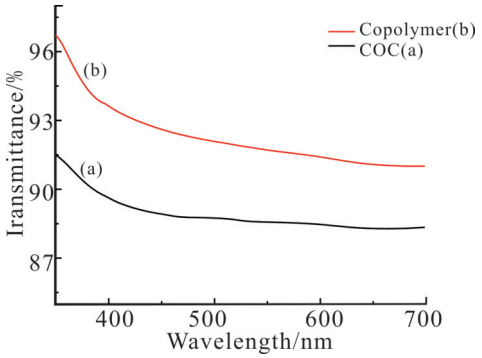


Fig. 14 Comparison of transmittance of cyclic olefin copolymers
(a): COC; (b): copolymer

通过紫外分光光度计测试结果可知，实验制备的环烯烃共聚物在可见光范围内的透过率达到90%以上，而市售宝理5013型COC树脂在可见光范围内的透过率为88.5%，实验所制的环烯烃共聚物的透过率优于市售宝理5013型COC树脂，因此实验制备的环烯烃共聚物具有很好的透明性，这为环烯烃共聚

物在光学制品上的应用提供了依据。

2.7　力学性能

在上述最佳反应条件下制备环烯烃共聚物，并将其与市售宝理5013型COC树脂制成矩形样条。将实验样条用拉伸机测得其力学性能，结果如Fig.15所示。

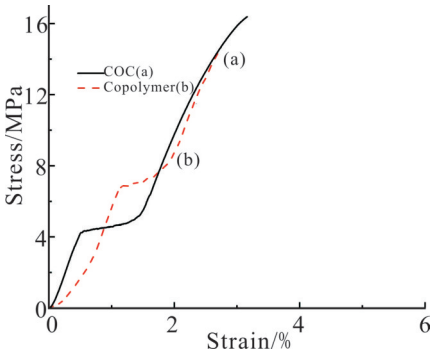


Fig. 15　Comparison of mechanical properties of cyclic olefin copolymers
(a): COC; (b): copolymer

通过拉伸机测试其力学性能可知，实验所制的环烯烃共聚物的最大拉伸应力可达到15.0 MPa，市售宝理5013型COC树脂的最大拉伸应力可达到16.5 MPa，但是市售宝理5013型COC树脂压片时横截面积较环烯烃共聚物大，对应最大拉伸应力会变大。拉伸曲线中出现一个“平台”，这是试样材料的屈服阶段，出现了不能消失的塑性变形，这也说明通过加成聚合方式聚合的环烯烃共聚物保留了降冰片烯单体的桥环结构，从而增强了材料的刚性与拉伸性能。计算二者的弹性模量（E），实验所制的环烯烃共聚物的E为9.0 N/m^2，市售宝理5013型COC的E为9.31 N/m^2，二者接近。综上所述，实验所制的环烯烃共聚物具有较好的力学性能，这为环烯烃共聚物在包装制品上的应用提供了依据。

3　结论

通过茂锆金属催化体系将降冰片烯与乙烯进行共聚，并采用FT-IR与^{13}C-NMR进行分析，证明降冰片烯与乙烯成功共聚合成了环烯烃共聚物。

通过改变变量，探索了共聚反应的最佳条件。通入乙烯流速为3 mL/min、茂锆催化剂浓度为6×10^{-5} mol/L、Al/Zr为1500、温度为70 ℃、反应时间为30 min时，所得环烯烃共聚物的热性能、光学性能、力学性能与市售宝理5013型COC树脂比较接近。这为以后的工业化生产提供了理论依据。

实验室合成的环烯烃共聚物玻璃化转变温度为135 ℃，分解温度为463 ℃，有很好的热稳定性；此外，环烯烃共聚物的透光率高达92%，具有光学制品的潜在应用价值。

参考文献：

[1] 许蔷, 高玉李, 义建军, 等. 环烯烃共聚物研究进展[J]. 高分子通报, 2019(1): 64-73.
Xu Q, Gao Y L, Yi J J, *et al*. Research progress on cyclio-olefin copolymer[J]. Polymer Bulletin, 2019 (1): 64-73.

[2] Srivastava S, Das C K. Study of compatibilized liquid crystalline polymer/cyclic olefin copolymer blends[J]. Polymer- Plastics Technology and Engineering, 2018, 57: 302-319.

[3] Janjua S, Hussain Z, Khan Z, *et al*. Biopolymer blended films of poly(butylene succinate)/cyclic olefin copolymer with enhanced mechanical strength for packaging applications[J]. Applied Polymer Science, 2021, 138: 50081.

[4] 董海鹏, 唐智龙, 王东光, 等. 环烯烃聚合物及共聚物技术进展[J]. 石化技术与应用, 2023, 41(5): 399-402.
Dong H P, Tang Z L, Wang D G, *et al*. Technical progress on cyclic olefin polymers and copolymers[J]. Petrochemical Technology and Application, 2023, 41(5): 399-402.

[5] Kumar S, Dholakiya B, Jangir R. Role of organometallic complexes in olefin polymerization: a review report[J]. Organometallic Chemistry, 2021, 953: 122066.

[6] 曲树璋, 王伟. 环烯烃共聚物材料应用的研究进展[J]. 石油化工, 2022, 51(4): 477-484.
Qu S Z, Wang W. Research progress on the application of cyclic olefin copolymer[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(4): 477-484.

[7] Tsujino T, Saegusa T, Furukawa J. Polymerization of nor-bornene by modified Ziegler-catalysts[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1965, 85: 71-79.

[8] 王齐, 翁建华, 徐君庭, 等. 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.
Wang Q, Weng J H, Xu J T, *et al*. Copolymerization of ethylene and norbornene with homogenous metallocene/methylaluminoxane catalyst[J]. Acta Polymer Sinica, 1998(2): 154-159.

[9] Yoshida Y, Mohri J, Ishii S, *et al*. Living copolymerization of ethylene with norbornene catalyzed by bis(pyrrolide- imine) titanium complexes with MAO[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 12023-12032.

[10] Nishii K, Hayano S, Tsunogae Y. Process for producing cycloolefin addition polymer, catalyst for addition polymerization of cycloolefin, and transition metal compound:

WO, 07374[P]. 2009-05-14.

[11] Grey T L, Erismann F, Vayser A. Cyclo olefin polymer and copolymer medical devices: WO, 938037[P]. 2022-7-12.

[12] Kaminsky W, Spiehl R. Copolymerization of cycloalkenes with ethylene in presence of chiral zirconocene catalysts[J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1989, 190: 515-526.

[13] 陈艳君, 师奇松. 基于聚烯烃的多嵌段共聚物合成方法研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(5): 132-140.
Chen Y J, Shi Q S. Progress on the synthesis of polyolefin multi-block copolymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(5): 132-140.

[14] 马潇. 新型过渡金属催化剂的合成及催化降冰片烯(共)聚合研究[D]. 北京:中国石油大学, 2019.
Ma X. Synthesis of novel transition metal catalysts and catalyzation for norbornene(Co) polymerization[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2019.

[15] Lippmaa E, Pehk T, Belikova N A, *et al*. Carbon-13 chemical shifts of bicyclo[3.2.l]octane and bicyclo[2.2.1] heptane derivatives[J]. Organic Magnetic Resonance, 1976, 8: 74-78.

[16] Ruchatz D, Fink G. Ethene-norbornene copolymerization using homogenous metallocene and half-sandwich catalysts: kinetics and relationships between catalyst structure and polymer structure[J]. Macromolecules, 1998, 31: 4676-4680.

[17] 宋小雪. 降冰片烯基环烯烃聚合物的合成研究[D]. 天津: 河北工业大学.2019.
Song X X. Synthesis of norbornyl alkenyl olefin polymers[D]. Tianjin: Hebei University of Technology. 2019.

[18] 吕飞. 环烯烃共聚物的制备过程研究[D]. 杭州: 浙江大学. 2006.
Lü F. Study on preparation process of cyclioolefin copolymer [D]. Hangzhou: Zhejiang University. 2006.

[19] 吕英莹, 伍青, 卢泽俭. 茂钛/MAO催化体系进行降冰片烯聚合的研究[J]. 高等化学学报, 2001, 22(14): 160-162.
Lü Y Y, Wu Q, Lu Z J. Studies on polymerization of norbornene with titanocene/MAO catalytic system[J]. Journal of Advanced Chemistry, 2001, 22(14): 160-162.

Synthesis of Cycloolefin Copolymers with Zirconium Metallocene Catalytic System

Chaoya Wang[1], Guangxiang He[1], Suohe Yang[1], Haibo Jin[1], Ruofan Liu[2], Yushun Jin[2], Yibo Wu[2]

(*1. Beijing Key Laboratory of Fuel Cleanliness and Efficient Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composite Materials, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China*)

ABSTRACT: Cycloolefin copolymer (COC) has excellent optical properties and is widely used in lenses and light guides plates for liquid crystal display. Therefore, it is necessary to study the synthesis process conditions of COC resin. The effects of ethylene gas inlet rate, reaction time, mole ratio of aluminum-zirconium (Al/Zr), concentration of zircon metal catalyst and reaction temperature on the preparation of COC resin were investigated. And the molecular structure of the prepared COC resins was analyzed by ^{13}C-NMR and FT-IR spectra. The thermal, optical and mechanical properties of the prepared COC resins were analyzed by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analyzer, UV spectrophotometer, tensile tester. The results show that when the control flow rate of ethylene is 3 mL/min, reaction time is 30 min, mole ratio of Al/Zr is 1500, and the concentration of zirconium metallocene catalyst is 6×10^{-5} mol/L, the reaction temperature is 70 ℃, the glass transition temperature (T_g) of the obtained COC resin is about 135 ℃, and its transmittance in visible light range is about 92%, which is similar to that of high-end COC resin products on the market.

Keywords: cycloolefin copolymer; norbornene; ethylene; zirconium catalyst