

## 茂金属催化乙烯与降冰片烯共聚合研究\*

王 齐 翁建华 徐君庭 范志强 封麟先\*\*

(浙江大学高分子系 杭州 310027)

**摘 要** 研究了茂金属催化体系  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$ ) 催化乙烯与降冰片烯共聚合, 考察了不同聚合条件下的共聚及乙烯动力学行为, 对共聚物的结构进行了 DSC,  $^{13}\text{C}$ -NMR 表征. 研究表明, 在相同的聚合条件下, Zr 较 Ti 有最佳的共聚合催化性能. 在相近的投料比条件下, 得到了降冰片烯含量和  $T_g$  均较文献高的乙烯与降冰片烯的共聚物.

**关键词** 茂金属催化剂, 乙烯与降冰片烯, 共聚合, 表征.

茂金属催化剂是一类新型高效的烯烃聚合催化剂, 它不仅能使烯烃进行立构选择性聚合, 而且还能合成许多新型的聚合物. 其中, 茂金属催化剂可以催化环烯烃非开环均聚及与乙烯共聚合, 得到了一类新型的聚合物. 乙烯和环烯烃的共聚物由于具有良好的光学透明性、低双折射、低吸水性、高玻璃化转变温度等, 是一种潜在的光学材料.

Kaminsky 等人首先用茂金属催化剂合成了环戊烯, 降冰片烯(NBE), 1, 4, 5, 8-二甲桥八氢化萘(DMON)的均聚物<sup>[1]</sup>及其与乙烯的无定形共聚物<sup>[2~4]</sup>. 研究表明, 在共聚物中, 玻璃化转变温度随共聚物中环烯烃含量增加而升高; 不同对称性的催化剂催化能力不同, Cs 较 C<sub>2</sub> 有较高的均聚和共聚活性<sup>[4]</sup>. Benedikt<sup>[5]</sup>等合成了高降冰片含量的乙烯共聚物, 玻璃化转变温度可达 265℃.

本文采用  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  催化剂与 MAO 催化乙烯与降冰片烯共聚合, 考察了不同单体浓度, 催化剂浓度, MAO/金属比等聚合条件下的共聚及乙烯均聚动力学行为, 对共聚物的结构进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备与试剂

$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  的合成参照文献[6]; MAO 为 Shering 的 10% 甲苯溶液. 降冰片烯为 TCI 产品, 经干燥后使用. 乙烯为金山石化产品. 甲苯经 Na-K 合金回流后使用.

### 1.2 聚合

聚合在装有乙烯导管、真空导管、磁力搅拌的三颈聚合瓶中进行. 首先将三颈聚合瓶用氮气置换三次, 用针筒依次注入计量的甲苯, 降冰片烯, MAO; 在 30℃ 下通入 0.1 MPa 乙烯, 饱和后注入与 20 mg MAO 预络合 15 min 的催化剂. 聚合过程中保持乙烯压力不变, 记录乙烯不同时间的进气量, 30 min 后用酸化的乙醇中止反应, 搅拌 1 h, 用乙醇、水洗涤

\* 1996-12-23 收稿, 1997-03-04 修稿; 国家自然科学基金资助项目; \*\* 通讯联系人

后,在60℃下真空干燥至恒重.

1.3 表征

<sup>13</sup>C-NMR 以 C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 为溶剂,在 100℃ 下在 JEOL-90Q 上测得,以 HMDS 为内标.校正到相对 TMS 的化学位移.降冰片烯含量由 <sup>13</sup>C-NMR 计算得到.DSC 在 SHIMADZU DSC-50 上测得,升温速度 20℃/min,取第二次升温结果.

2 结果与讨论

2.1 聚合条件的影响

2.1.1 降冰片烯浓度的影响 降冰片烯的浓度对两种催化体系共聚合活性都有很大影响.由图 1 可以看出单体浓度比在 0.0~3.0 范围内,催化活性随降冰片烯加入而急剧下降,在 3.0~13.0 范围内基本不再下降.同时,在低降冰片烯浓度下,Zr 系催化体系较 Ti 有较高的活性,而在高降冰片烯浓度下则相反.从乙烯的聚合动力学曲线(图 2)可以看出,对 Ti 体系,在低降冰片烯浓度下有明显的诱导期,而 Zr 则没有明显的诱导期,Ti 较 Zr 有较高的聚合速率,这说明,在相同条件下,Zr 较 Ti 有利于降冰片烯共聚合,这与所得共聚物的降冰片烯含量及 T<sub>g</sub> 较高相一

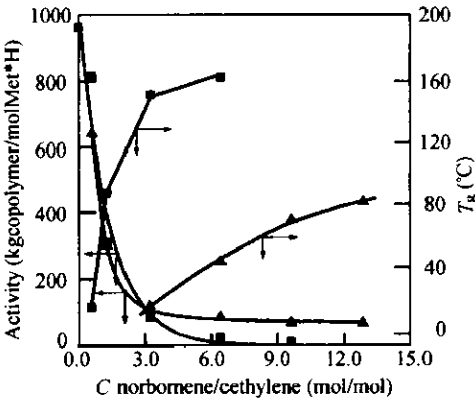


Fig. 1 Polymerization activity and T<sub>g</sub> as function of the concentration of NBE

[cat] = 2.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, MAO = 200mg, T<sub>p</sub> = 30℃, t = 30min

▲ Me<sub>2</sub>SiCp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>; ■ Me<sub>2</sub>SiCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

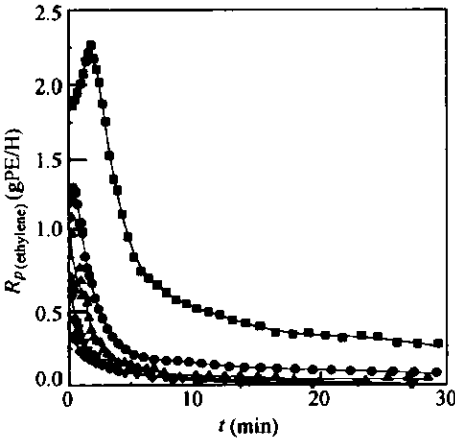


Fig. 2-1 Polymerization rate as function of NBE concentration

[Ti] = 2.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, MAO = 200mg, T<sub>p</sub> = 30℃, t = 30min

■ 0.07mol/L; ● 0.15mol/L; ▲ 0.37mol/L; ▼ 1.11mol/L; ◆ 1.48mol/L

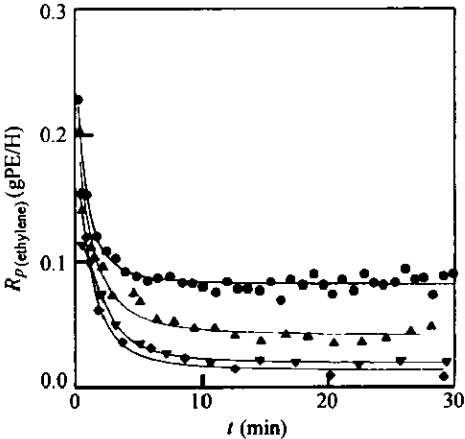


Fig. 2-2 Polymerization rate as function of NBE concentration

[Zr] = 2.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, MAO = 200mg, T<sub>p</sub> = 30℃, t = 30min

● 0.15mol/L; ▲ 0.37mol/L; ▼ 0.74mol/L; ◆ 1.11mol/L

致. 在相同的投料比下, 采用  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  获得了较文献[3]高的降冰片烯插入率和玻璃化转变温度. 这是由于该种茂金属在立体空间上有更为开阔的配位空间, 从而有利于体积较大的烯烃单体的插入反应. 以上的实验结果反映了茂金属催化剂自身的立体结构对聚合的影响.

通过 TM 法<sup>[7]</sup>, 计算了两种催化体系的竞聚率:

$$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{TiCl}_2: r_1 = 12.58, r_2 = 0.016;$$

$$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2: r_1 = 2.07, r_2 = 0.027;$$

结果表明, Zr 系催化体系的竞聚率与文献[3]报道相近似, 这说明配体对竞聚率的影响不显著, 主要影响催化体系的催化活性; 而钛催化体系的竞聚率则有明显差别, 这表明金属种类决定了不同的竞聚率.

Table 1 The effect of NBE on copolymerization of ethylene with NBE

| Cnbe/Ce<br>(mol/mol) | Catalyst <sup>a</sup> | Activity<br>(kg/molMt * h) | Incorporation<br>(mol%) | $T_g/T_m$<br>(°C) |
|----------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------|
| 0.00                 | I                     | 2010                       | 0                       | —                 |
|                      | II                    | 963                        | 0                       | —                 |
| 0.16                 | I                     | 641                        | 5.1                     | /96.5             |
|                      | II                    | 845                        | 17.1                    | 13.9/             |
| 1.30                 | I                     | 300                        | 8.2                     | /30.1             |
|                      | II                    | 308                        | 30.3                    | 86.8/             |
| 3.22                 | I                     | 106                        | 17.5                    | 14.8/             |
|                      | II                    | 102                        | 40.7                    | 149.8/            |
| 5.22                 | I                     | 90                         | 23.6                    | 37.0/             |
|                      | II                    | 62                         | 44.0                    | 157/              |
| 6.43                 | I                     | 85                         | 25.8                    | 43.4/             |
|                      | II                    | 20                         | —                       | —                 |
| 9.65                 | I                     | 69                         | 33.2                    | 69.5/             |
|                      | II                    | 13                         | —                       | —                 |
| 12.87                | I                     | 68                         | 36.5                    | 81.3/125          |
|                      | II                    | —                          | —                       | —                 |

a: Catalyst ( I )  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{TiCl}_2$ ; ( II )  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ ; [cat] =  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L; MAO, 200mg,

b: toluene, 50ml;  $T_p = 30^\circ\text{C}$ ;  $t = 30\text{min.}$ ;  $P_{\text{ethylene}} = 0.1\text{MPa}$

c: Metallocene preacted with 10mg MAO for 15min

2.1.2 Metallocene 浓度影响 Metallocene 催化剂浓度对活性和玻璃化转变温度的影响见图 3. 在低催化剂浓度下, 催化活性较低, 这可能是聚合体系的纯度不够所致. 在较宽的催化剂浓度范围内, 催化活性变化不大. 普遍地, Ti 较 Zr 有较高的催化活性, 这主要是 Ti 对乙烯均聚有较高的活性. 所得聚合物的玻璃化转变温度基本保持不变.

2.1.3 MAO 的影响 增加 MAO 的用量普遍使聚合活性得到提高, 但对玻璃化转变温度影响不大. 对于 Ti, Al/Ti 在 4000 左右, 聚合活性达到最大值; 而 Zr 则不断升高. 动力学研究表明, 当 Al/Ti 大于 3000 时, 乙烯的聚合动力学曲线基本保持不变; 在 Al/Zr 达到 6900 时, 聚合速率保持匀速, 不再衰减(图 4). 这说明, MAO 不仅起清除杂质的作用, 而且起到活化失活的催化中心的作用.

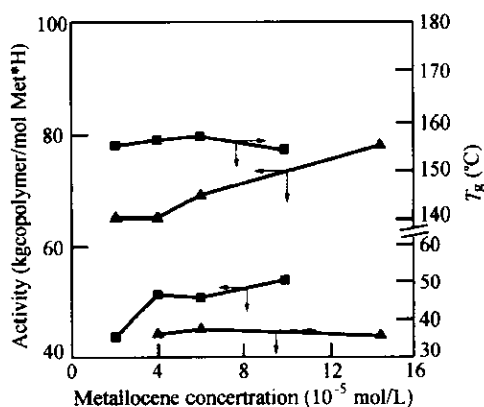


Fig. 3 Polymerization activity and  $T_g$  as function of metallocene concentration

[NBE] = 0.6 mol/L, MAO = 200 mg,  $T_p$  = 30°C,  $t$  = 30 min

▲  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{TiCl}_2$ ; ■  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$

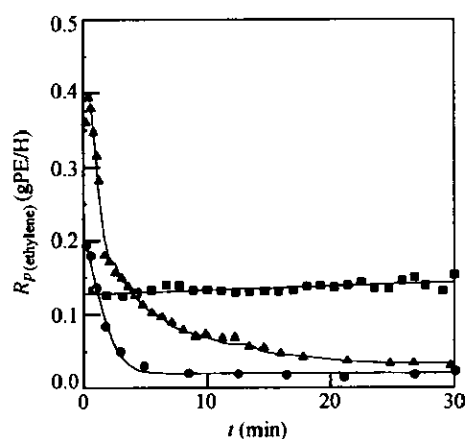


Fig. 4 Polymerization rate as function of Al/Zr ratio

[Zr] =  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, [NBE] = 0.6 M,  $T_p$  = 30°C,  $t$  = 30 min

● Al/Zr = 3500; ▲ Al/Zr = 5200; ■ Al/Zr = 6900

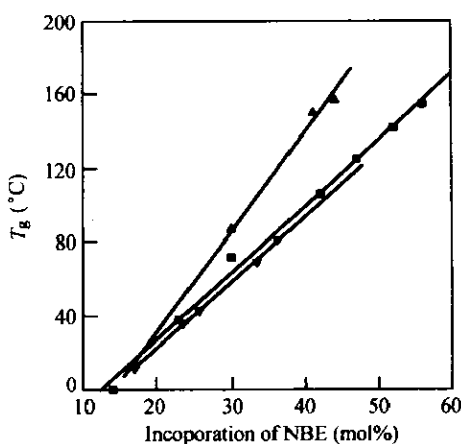


Fig. 5 Effect of NBE content on copolymer  $T_g$

▲  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ ; ▼  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{TiCl}_2$ ; ■  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$  [4]

## 2.2 共聚物的表征

**2.2.1 共聚物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )** 共聚物的组成对玻璃化转变温度有决定性的影响. 从图 5 中可以看出, 随共聚物中 NBE 含量增加, 共聚物的玻璃化转变温度也随之增高. 据 Kaminsky 的研究表明<sup>[3]</sup>, 两者之间有很好的线性关系. 本研究也证实了这一点. 从图 5 可以看出不同催化体系所得共聚物的组成玻璃化转变温度的关系有较大的差别. 在相同的共聚物组成条件下, 本文的 Zr 催化体系所得共聚物的玻璃化转变温度高于文献<sup>[3]</sup>报道. 而 Ti 则与文献相近. 这说明, 不同催化体系得到的共聚物的微观结构有明显差异, 即共聚物中的单体序列分布存在差异. 同时还发现部分共聚物有熔点, 其熔点随组成

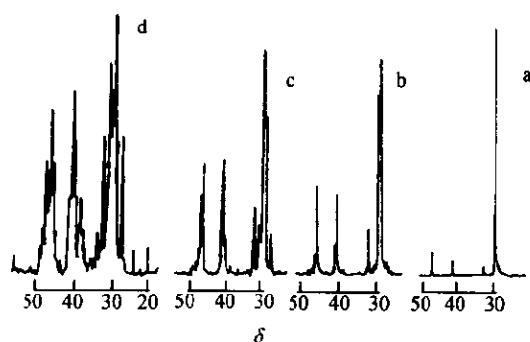


Fig. 6 90MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of ethylene-norbornene copolymers with different norbornene contents (mol %)

a) 5.1; b) 17.1; c) 25.8; d) 44.0

不同而变化, Kaminsky 也报道了类似的现象. 其中原因是共聚物中乙烯和降冰片烯链段在高含量的情况下都可能形成晶区. 因而在降冰片烯含量较低的共聚物中, 主要体现的是乙烯链段的结晶性, 在降冰片烯含量高的共聚物中, 主要体现的是降冰片烯链段的结晶性, 因为观察到了  $174^\circ\text{C}$  的熔点. 有关具体的原因尚待进一步研究.

2.2.2  $^{13}\text{C}$ -NMR 研究 乙烯-降冰片烯共聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱由 Kaminsky 进行了简单的归属<sup>[3]</sup>. 图 6 为不同 NBE 含量共聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱, 随着降冰片

烯含量的增加而  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱分裂的很复杂.

本文通过对比不同降冰片烯含量的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱和 Grant-Paul 方法<sup>[8,9]</sup> 计算对其乙烯单体单元的碳谱进行了进一步归属. 结果见表 2. 乙烯单元五元组的化学位移的计算值与

Table 2 Experimental measured and calculated chemical shifts of ethylene unit for ethylene-norbornene copolymer

|            | Fragment                                 | Sequence pentads | Chemical shift $\delta^a)$ |      |
|------------|------------------------------------------|------------------|----------------------------|------|
|            |                                          |                  | calc.                      | exp. |
| $\alpha$   | $S_{\alpha\alpha} +$                     | EEE* NE          | 30.6                       |      |
|            | $S_{\alpha\beta}$                        | NEE* NE          | 30.6                       | 30.9 |
|            | $S_{\gamma\beta\alpha\alpha} +$          | EEE* NN          | 31.0                       |      |
|            | $S_{\gamma\beta\alpha\gamma}$            | NEE* NN          | 31.0                       |      |
|            | $S_{\alpha\beta\gamma\alpha}$            | ENE* NN          | 29.5                       |      |
|            | $S_{\gamma\beta\alpha\beta\gamma\alpha}$ | NNE* NN          | 29.5                       | 29.9 |
|            | $S_{\alpha\beta}$                        | ENE* NE          | 29.1                       |      |
|            | $S_{\beta\alpha\beta\beta}$              | ENE* NN          | 29.1                       |      |
| $\beta$    | $S_{\beta\beta}$                         | EEE* NE          | 28.4                       | 28.3 |
|            | $S_{\gamma\beta\beta\beta}$              | EEE* NN          | 28.5                       |      |
|            | $S_{\beta\gamma}$                        | NEE* NE          | 28.8                       | 28.8 |
|            | $S_{\gamma\beta\gamma\gamma}$            | NEE* NN          | 28.8                       |      |
| $\gamma$   | $S_{\gamma\alpha}$                       | NEE* EN          | 30.3                       | 30.4 |
|            | $S_{\gamma\beta\alpha} +$                | EEE* EN          | 30.3                       |      |
| $\delta$   | $S_{\delta\delta} +$                     | EEE* EN          | 29.9                       | 29.8 |
| $\delta^*$ | $S_{\delta^*} + \delta^*$                | EEE* EN          | 29.9                       |      |

a)  $\delta$  to TMS

实际观察到的结果相符的很好, 而降冰片烯单元的化学位移, 则无法用 Grant-Paul 经验方法计算. 可以进一步通过高分辨率的  $^{13}\text{C}$ -NMR 获得共聚物的序列分布方面的信息, 进而研究聚合机理. 有关这方面的工作正在进行.

## REFERENCES

- 1 Kaminsky W, Bark A, Steiger R. J Mol Catal, 1992, 74: 109-119

- 2 Kaminsky W, Spiehl R. *Makromol Chem*, 1989, 190:515~526
- 3 Kaminsky W, Noll A. *Polymer Bull*, 1993, 31:175~182
- 4 Kaminsky W, Bark A. *Polym Intern*, 1992, 28:251~253
- 5 Benedikt G, Goodall B, Rhodes L, et al. In: *Proceeding of the worldwide Metallocene Conference*, Houston, TX USA 1995, 5.
- 6 Bajgur C S, Tikkanen W R, Peterson J L. *Inorg Chem*, 1985, 24:2539~2546
- 7 Ying Shengkang(应圣康), Yu Fenglian(余丰年). *Principle of copolymerization(共聚合原理)*, 北京:化学工业出版社, 1984. 167~169
- 8 Grant D M, Paul E G. *J Am Chem Soc*, 1964, 86:2984~2990
- 9 Carman C J, Tarpley A R, Goldstein J H. *Macromolecules*, 1973, 6:719~724

## COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND NORBORNENE WITH HOMOGENOUS METALLOCENE/METHYLALUMINOXANE CATALYST

WANG Qi, WENG Jianhua, XU Junting, FAN Zhiqiang, FENG Linxian

(*Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

**Abstract** The norbornene/ethylene copolymerization was investigated by using  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{MtCl}_2$  ( $\text{Mt} = \text{Zr}, \text{Ti}$ )/MAO catalyst system. The copolymerization Kinetics was studied under different conditions. The copolymer was characterized by DSC and  $^{13}\text{C}$ -NMR methods. It was found the zirconocene has better catalyst ability for copolymerization of ethylene and norbornene than titanocene. Under similar feed ratio, the copolymers with high norbornene content and glass transition temperature were synthesized compared with literature.

**Key words** Metallocene, Ethylene and norbornene, Copolymerization, Characterization