

· 研究简报 ·

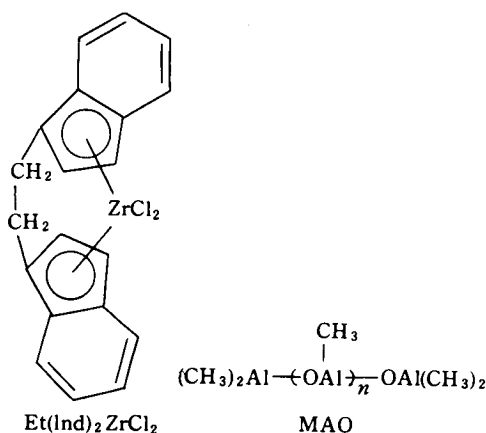
锆茂均相催化体系催化乙烯与降冰片烯 共聚合的研究*

谢光华 王金梅** 张盛庆

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

关键词 锆茂均相催化体系、乙烯、降冰片烯、共聚合

金属二茂基化合物与甲基铝氧烷 (Methylaluminoxane MAO) 组成以甲苯为溶剂的均相催化体系对烯烃聚合具有很高的活性^[1,2], 人们合成了一系列手性的锆茂化合物使丙烯聚合得高等规度聚丙烯, 其中研究得较多的是乙基桥二茚基二氯化锆与 MAO 体系^[3,4].



这类均相催化剂同样能使环烯烃 (如降冰片烯) 聚合, 活性颇高, 但均聚物熔点很高 ($> 600^\circ\text{C}$), 且不溶于普通的溶剂中. 文献已有报道^[5,6], 在锆茂均相催化体系作用下, 乙烯与多环烯烃共聚合, 可得到不开环的无定形聚烯烃共聚物, 具有较高的玻璃化转变温度 (T_g), 透明度好, 是做为光盘或光纤的良好材料. 本文比较详细地研究了用锆茂均相催化体系使乙烯与降冰片烯共聚合, 得到了比文献值较高的 T_g 的共聚物.

实 验 方 法

1. 所有操作均在高纯氩气氛中进行, 所有溶剂、试剂用前均经脱水脱氧处理后现

* 1993 年 9 月 20 日收到; 得到国家自然科学基金支持, ** 现在北京石油科学研究院工作

蒸现用.

2. 催化剂制备: $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 按文献方法合成^[7]. Cp_2ZrCl_2 为 Fluka 产品, 用前未经处理. MAO 的制备是取一定量经研磨过的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 于三颈烧瓶中, 加入干燥除氧的甲苯使硫酸铝刚好覆盖, 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌下慢慢滴加 15% 的三甲基铝甲苯溶液, 使三甲基铝与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 2:3, 然后小心慢慢升温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 并搅拌 24 小时过滤, 滤液抽去甲苯得白色晶状物质 MAO, 产率为 31—41%.

3. 聚合方法: 在装有搅拌器的 500ml 三颈烧瓶中, 用 Ar 充排三次, 最后充入乙烯, 在聚合温度下用注射器加入甲苯与降冰片烯的甲苯溶液共 100ml, 在搅拌下加入一定量 MAO 甲苯溶液, 继续通入乙烯至达饱和, 再加入一定量的催化剂锆有机化合物甲苯溶液, 在常压下聚合反应立即开始, 定时记下乙烯贮罐的压力降, 当聚合反应至所需的时间时, 放出多余的乙烯, 加入 20ml 乙醇终止反应, 继续加入 100ml 乙醇使共聚物沉淀出来, 过滤, 所得聚合物在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 小时. ^{13}C -nmr 法测共聚物中降冰片烯的插入率 (Incorporation rate), DSC 法测共聚物的 T_g , T_m 和结晶度, 粘度法测分子量, GPC 法测分子量分布.

结果与讨论

1. 表 1 列出各种条件下用 Cp_2ZrCl_2 和 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 作催化剂, MAO 为助催化剂组成的均相催化体系对乙烯与降冰片烯共聚合的结果.

Tab.1 Catalytic activities and properties of copolymer as function of reaction conditions of copolymerization of ethylene/norbornene

Catalyst	N/E (mol/mol)	Activity (g/mol Zr·h)×10 ⁴	Incorporation rate (mol%)	crystallinity (%)	T _g (°C)	[η] (dl/g)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
A	1.98	5.2	11.8	16.3	127.8 (T _m)		
	3.96	2.0	41.7	0	88		2.0
	5.94	1.5	48.3	0	116		2.0
	7.92	1.0	55.1	0	139		1.9
B	3.96	10	32.9	0	91.5	1.05	
	5.94	8.6	59.1	0	152.5	1.29	
	7.92	6.9	41.5	0	113.4	1.57	2.5

Catalyst A: Cp_2ZrCl_2 (9.6×10^{-5} mol); Catalyst B: $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (2.9×10^{-6} mol); MAO: 449mg, $60\text{ }^\circ\text{C}$, N/E=norbornene/ethylene

从表 1 结果可见, $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 体系活性明显高于 Cp_2ZrCl_2 体系. 随着体系中降冰片烯比例增大, 共聚合活性明显下降. 在 N/E 大于 3.96, 得到无定形的共聚物, T_g 随 N/E 增大而增高; 但在 $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 体系中, 当 N/E=7.92 时 T_g 值反而下降. 共聚物中降冰片烯插入率呈上述相同趋势, 当共聚物中含有大于 55mol% 的降冰片烯时, 共聚物的 T_g 达 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 以上. 随着 N/E 值增大, 共聚物分子量变大. GPC 数据表明, 共聚物的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 2—2.5, 分子量分布很窄, 这是均相催化体系的一个重要特

点.

2. 图 1 列出乙烯 / 降冰片烯共聚物的 DSC 图

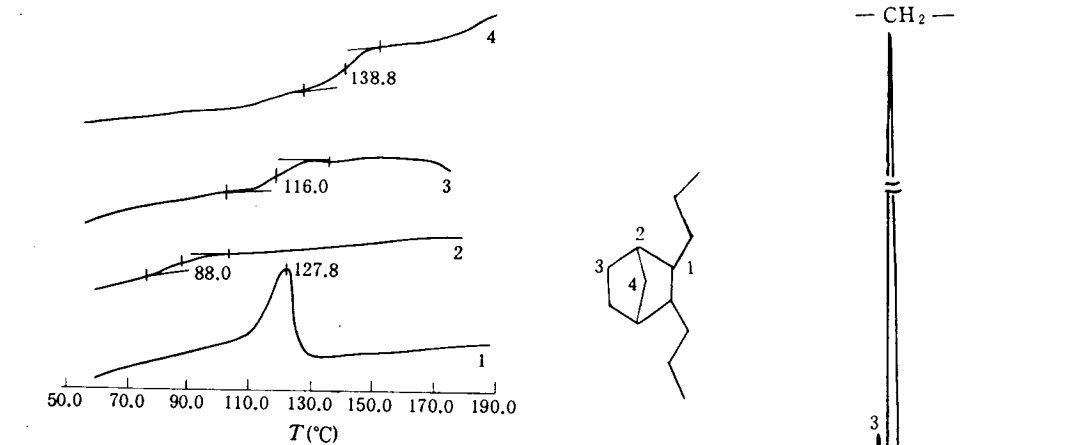


Fig.1 DSC-diagram of copolymer of ethylene/norbornene
Copolymerization conditions. See Table 1. Catalyst A
N/E: (1) 1.98, (2) 3.96, (3) 5.94, (4) 7.92

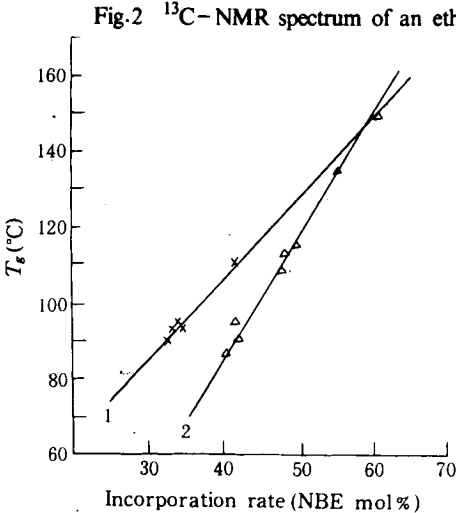


Fig.2 ¹³C-NMR spectrum of an ethylene/norbornene copolymer (norbornene: 10 mol%)

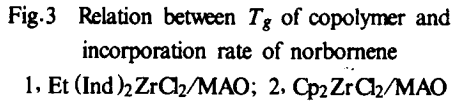


Fig.3 Relation between T_g of copolymer and incorporation rate of norbornene
1. Et (Ind)₂ZrCl₂/MAO; 2. Cp₂ZrCl₂/MAO

从图 1 清楚地看到, 当 $N/E=1.98$ 时, DSC 谱图上在 $127.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处仍出现结晶熔点峰, 而在 $N/E=3.96$ 以后, 结晶峰消失, 出现 T_g 并随 N/E 增大而升高. DSC 图证明所得聚合物确实是共聚物. 而不是两个均聚物的混合. 从 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 谱图 (图 2) 也可得出同样的结论.

4. 我们发现 乙烯 / 降冰片烯 共聚物的 T_g 与降冰片烯在共聚物中的插入率 (mol%) 成线性关系, 如图 3. 但不同催化体系, 直线斜率不一样, 这可能是由于催化体系不同, 共聚物的链段分布等微观结构有差异所致. 进一步深入的研究工作正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Sinn, H., Kaminsky, W., *Adv. organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99
- [2] Kaminsky, W., Miri, W., Sinn, H., woldt, R., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1983**, 4, 464
- [3] Even, J. A., *Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6355
- [4] Kaminsky, W., Kulper, K., Brintzinger, H. H., wild, F. R. W. P., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 24, 507
- [5] "Transition Metal and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization" ed. by Kaminsky, W., sinn, H., Berlin, **1988**, P.291
- [6] Kaminsky, W., Bark, A., *Polymer Inter.*, **1992**, 28, 251
- [7] Brintzinger, H., *J of Organomet Chem.*, **1985**, 288, 63

**STUDY ON THE COPOLYMERIZATION OF
ETHYLENE AND NORBORNENE WITH
ZIRCONOCENES/METHYLALUMINOXANE
CATALYST SYSTEMS**

XIE Guanghua, WANG Jinmei, ZHANG Shangqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

ABSTRACT

A series of amorphous copolymers of ethylene and norbornene were prepared by polymerization with Zirconocenes of $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ and $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. The crystallinity decreases with the increase of norbornene content in the copolymers. Glass transition temperature of the copolymer as high as 88 to 152 °C were determined by DSC. Intrinsic viscosities, $[\eta]$ 0.04 to 2.73 dl/g were measured in decalin at 135 °C. The copolymer has a narrow molecular weight distribution ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) 2.0 to 2.5, measured by GPC in orthodichlorobenzene at 140 °C.

Key words Zirconocenes, Ethylene, Norbornene, Copolymerization