

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F132/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140160.5

[43] 公开日 2002 年 6 月 5 日

[11] 公开号 CN 1352209A

[22] 申请日 2001.11.28 [21] 申请号 01140160.5
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72] 发明人 李悦生 李晓芳 梁 华

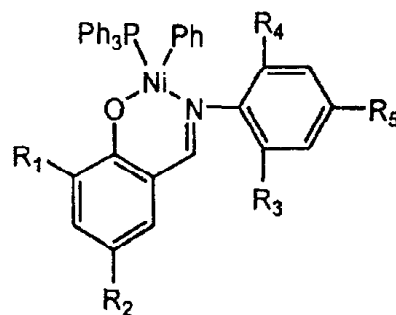
[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高分子量可溶性加成型聚降冰片烯的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种合成高分子量加成型聚降冰片烯的方法,其特征 在于使用如下所示的中性镍催化剂:式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 可以相同或不同,分别为氢、甲基、乙基、异丙基或叔丁基。在烷基铝氧烷助催化剂的活化下,中性镍配合催化降冰片烯发生加成聚合反应,生成可溶性的高分子量聚降冰片烯。

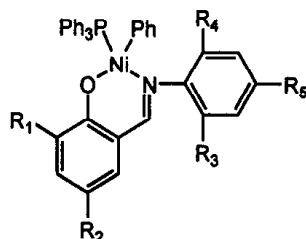


ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种合成高分子量聚降冰片烯的方法，其特征在于使用如下所示的中性镍催化剂和烷基铝氧烷助催化剂，



式中 R₁、R₂、R₃、R₄和 R₅可以相同或不同，分别为氢、甲基、乙基、异丙基或叔丁基，聚合反应在烷烃、氯代脂肪烃或氯代芳烃中进行。

2. 按照权利要求 1 所述的合成高分子量聚降冰片烯的方法，其特征在于所述烷基铝氧烷为甲基铝氧烷 MAO，改性甲基铝氧烷 MMAO 或乙基铝氧烷 EAO，聚合反应在氯代脂肪烃或氯代芳烃中进行。

3. 按照权利要求 1 所述的合成高分子量聚降冰片烯的方法，其特征在于所述烷基铝氧烷为甲基铝氧烷 MAO、改性甲基铝氧烷 MMAO 或乙基铝氧烷 EAO，聚合反应在氯代芳烃中进行。

4. 按照权利要求 1 所述的合成高分子量聚降冰片烯的方法，其特征在于所述烷基铝氧烷为甲基铝氧烷 MAO 或改性甲基铝氧烷 MMAO，聚合反应在氯代苯或邻二氯苯中进行。

说明书

高分子量可溶性加成型聚降冰片烯的制备方法

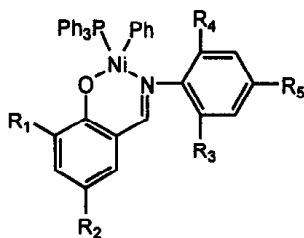
技术领域：本发明涉及一种合成高分子量可溶性加成型聚降冰片烯的方法及过程。

背景技术：加成型聚降冰片烯是一类高性能聚合物，具有很高的耐热性(其玻璃化可高达 380°C 以上)、良好的力学性能(如低挠曲性，高弹性模量)、高透明性(几乎无双折射，且可透过紫外光)、低介电常数、低吸水性、高阻透性、抗酸碱和耐化学腐蚀等特点，在光学、微电子、药物和食品、药品包装方面具有广泛的应用前景。

在甲基铝氧烷(MAO)的活化下，茂金属可催化环烯烃的加成聚合反应，其活性较低，所得聚环烯烃为高熔点的结晶性聚合物，不溶于有机溶剂，也不能熔融加工。以 $[\text{Pd}(\text{MeCN})]_4[\text{BF}_4]_2$ 为代表的阳离子钯可有效催化环烯烃的加成聚合反应，所得聚合物可溶于氯苯等有机溶剂，可进得溶液加工，但阳离子钯催化剂的成本较高。1997 年美国 BFGoodrich 公司报道了一种阳离子镍环烯烃高效催化剂[B. L. Goodall, D. A. Barnes, G. H. Benedikt, L. H. McIntosh and L. F. Rhodes, In *Proceedings of MetCon'97*(Worldwide Metallocene Conference)], 这种阳离子镍催化降冰片烯聚合，可得超高分子量、可溶性聚环烯烃，但阳离子镍催化剂稳定性差，且使用昂贵的含硼负离子。1999 年德国 Marburg 大学报道了一种镍催化剂 $[\text{NiBr}(\text{NPM}_3)]_4$ (Macromol.Rapid Commun., 1999, 20, 232-235), 这种阳离子镍催化降冰片烯聚合，可得超高分子量、可溶性聚环烯烃，但活性较低。

发明内容：本发明的目的是提供一种合成高分子量可溶性加成型聚

降冰片烯的方法，其特征在于使用如下所示的中性镍催化剂：



式中 R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 可以相同或不同，分别为氢、甲基、乙基、异丙基或叔丁基，在烷基铝氧烷的活化下，聚合反应在烷烃、氯代脂肪烃或氯代芳烃中进行。

这种催化体系具有催化活性高、聚合反应容易控制、易获得高分子量和可溶型加成型聚降冰片烯的特点。

具体实施方式：

实施例 1

在干燥的 100 ml 聚合瓶中加入中性镍催化剂 C₁ 0.12 mg (0.2 μ mol)、无水氯苯 25 ml，搅拌溶解，加入降冰片烯 2.0 g，控制温度为 35℃，加入 1M 的 MAO 0.4 ml，聚合反应 1 h。搅拌下将反应物倒入 100 ml 1% 盐酸的乙醇溶液中，过滤、60℃ 真空干燥 24 h，得白色聚合物 1.90 g，收率 95%，粘均分子量 96 万。

实施例 2

用中性镍催化剂 C₂ (0.14 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁，用改性甲基铝氧烷(MMAO)代替实施例 1 中的 MAO，其它同实施例 1。得白色聚合物 1.94 g，收率 97%，粘均分子量 98 万。

实施例 3

用中性镍催化剂 C₃ (0.15 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁，用乙基铝氧烷(EAO)代替实施例 1 中的 MAO，其它同实施例 1。得白色聚合物 1.98 g，收率 99%，粘均分子量 99 万。

实施例 4

用中性镍催化剂 C₄ (0.14 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁，

用邻二氯苯代替实施例 1 中的氯苯, 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.97 g, 收率 98%, 粘均分子量 96 万。

实施例 5

用中性镍催化剂 C₅ (0.14 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁, 用二氯乙烷代替实施例 1 中的氯苯, 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.98 g, 收率 99%, 粘均分子量 98 万。

实施例 6

用中性镍催化剂 C₆ (0.15 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁, 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.88 g, 收率 94%, 粘均分子量 88 万。

实施例 7

用中性镍催化剂 C₇ (0.15 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁, 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.92 g, 收率 96%, 粘均分子量 93 万。

实施例 8

用中性镍催化剂 C₈ (0.16 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁, 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.96 g, 收率 98%, 粘均分子量 96 万。

实施例 9

用中性镍催化剂 C₉ (0.15 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁, 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.94 g, 收率 97%, 粘均分子量 93 万。

实施例 10

用中性镍催化剂 C₁₀ (0.15 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁, 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.99 g, 收率 99%, 粘均分子量 97 万。

实施例 11

用中性镍催化剂 C₁₁ (0.15 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁, 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.98 g, 收率 99%, 粘均分子量 98 万。

实施例 12

用中性镍催化剂 C₁₂ (0.17 mg, 2 μ mol) 代替实施例 1 的催化剂 C₁,

其它同实施例 1。得白色聚合物 1.94 g, 收率 97%, 粘均分子量 92 万。

实施例 13

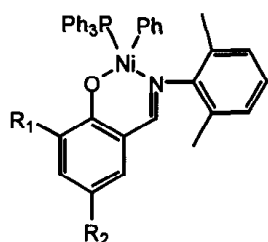
用中性镍催化剂 C_{13} (0.15 mg, $2 \mu\text{mol}$) 代替实施例 1 的催化剂 C_1 , 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.92 g, 收率 96%, 粘均分子量 90 万。

实施例 14

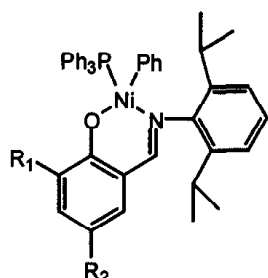
用中性镍催化剂 C_{14} (0.15 mg, $2 \mu\text{mol}$) 代替实施例 1 的催化剂 C_1 , 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.94 g, 收率 97%, 粘均分子量 93 万。

实施例 15

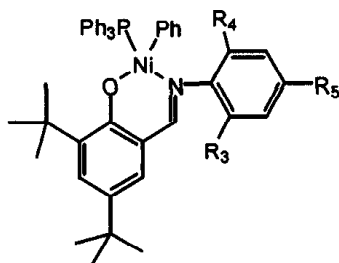
用中性镍催化剂 C_{15} (0.15 mg, $2 \mu\text{mol}$) 代替实施例 1 的催化剂 C_1 , 其它同实施例 1。得白色聚合物 1.94 g, 收率 97%, 粘均分子量 93 万。



- C_1 : $R_1 = R_2 = H$
 C_2 : $R_1 = t\text{-Bu}, R_2 = H$
 C_3 : $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}$
 C_4 : $R_1 = C_6H_5, R_2 = H$
 C_5 : $R_1 = t\text{-Bu}, R_2 = Me$



- C_6 : $R_1 = R_2 = H$
 C_7 : $R_1 = t\text{-Bu}, R_2 = H$
 C_8 : $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}$
 C_9 : $R_1 = C_6H_5, R_2 = H$
 C_{10} : $R_1 = t\text{-Bu}, R_2 = Me$



- C_{11} : $R_3 = R_4 = R_5 = Me$
 C_{12} : $R_3 = R_4 = R_5 = i\text{-Pr}$
 C_{13} : $R_3 = R_4 = Et, R_5 = H$
 C_{14} : $R_3 = t\text{-Bu}, R_4 = R_5 = H$
 C_{15} : $R_3 = Me, R_4 = i\text{-Pr}, R_5 = H$