

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 45/00

C08L 23/02

C08J 5/18

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94101360.X

[45]授权公告日 2000 年 5 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1052251C

[22]申请日 1994.2.8 [24]颁证日 2000.2.12

[21]申请号 94101360.X

[30]优先权

[32]1993.2.12 [33]DE [31]P4304309.7

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 C·博尼特 M-J·伯里克诺

O·霍曼-肖恩豪 F·奥桑

审查员 王珍仙

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

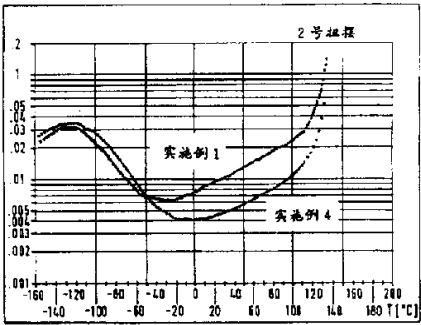
代理人 董嘉扬

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 柔性环烯烃共聚物薄膜

[57]摘要

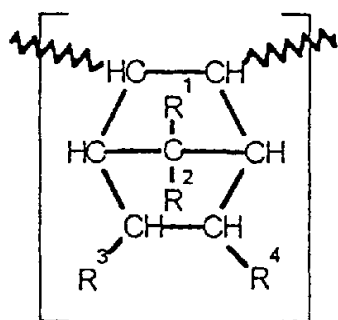
本发明涉及柔性单层或多层,非定向或单轴定向或双轴定向的薄膜,该薄膜中至少一层由环烯烃共聚物构成,其中的环烯烃共聚物在低于玻璃化温度 50℃ 的温度下其机械损失因素($\tan\delta$) ≥ 0.015 。



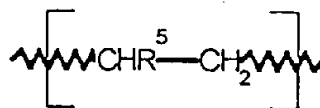
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 单层或多层非定向或者单轴定向或双轴定向的薄膜, 该薄膜中至少一层是由环烯烃共聚物构成的, 其中的环烯烃共聚物在低于玻璃化温度 50°C 的温度下的机械损失因素 ($\tan\delta$) ≥ 0.015 且包含式 (I) 和 (II) 所示的重复单元



(I)



(II)

其中

R^1 至 R^5 可以相同或不同, 为 H、 C_6 至 C_{16} 芳基、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 链烯基、 C_3 至 C_{10} 环烷基或 C_3 至 C_{10} 环烯基。

2. 根据权利要求 1 所述的薄膜, 其中环烯烃共聚物的 ^{13}C 核磁共振谱图在 28.0、31.5、33.1、41.3、42.2、47.7 和 48.8ppm 处有峰。

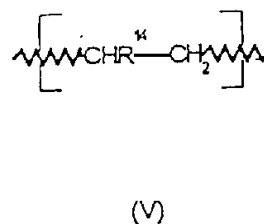
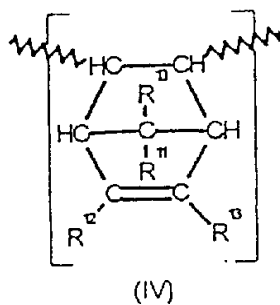
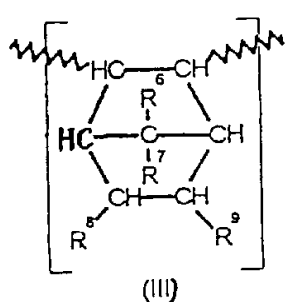
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 该薄膜为单层薄膜。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 该薄膜为单轴定向。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 该薄膜为双轴定向。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 其中的环烯烃共聚物还包含有式 (III) 和/或式 (IV) 和/或式 (V) 的重复单元:

99 09 08



其中 (III) 不同于权利要求 1 中的 (I) , 并且

R^6 至 R^{14} 可以相同或不同, 具有权利要求 1 中的 R^1 至 R^5 的含义, 或者在每种情况下其中的基团对 $R^6/R^7, R^8/R^9, R^{10}/R^{11}$ 或 R^{12}/R^{13} 彼此互相键合, 与它们所键联的碳原子一起构成 C_4 至 C_{10} 环烷基或 C_4 至 C_{10} 环烯基基团, 这类基团又可由 $-C(R^1, R^2)$ 基团桥连, 其中的 R^1 和 R^2 的含义与权利要求 1 中给予 R^1 至 R^5 的含义相同。

7. 根据权利要求 1 所述的薄膜, 其中的 R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 为氢。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 其中的环烯烃共聚物用金

属茂催化剂体系制备。

9.根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜，其中的环烯烃共聚物的玻璃化转变温度在 50 ℃ 和 250 ℃ 之间。

10.根据权利要求 9 所述的薄膜，其中的环烯烃共聚物的玻璃化转变温度在 80 ℃ 和 200 ℃ 之间。

11.根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜，其中的环烯烃共聚物的粘度数值在 25 至 500mL/g 之间。

12.根据权利要求 11 所述的薄膜，其中的环烯烃共聚物的粘度数值在 35 至 200mL/g 之间。

13.根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜，以薄膜重量为基准，该薄膜含有 0 至 2 %（重量）的惰性颗粒。

说明书

柔性环烯烃共聚物薄膜

本发明涉及环烯烃共聚物的柔性薄膜，涉及这类薄膜的制造方法及应用。

环烯烃共聚物具有下列对薄膜来说特别有利的性质：

- 高透明度(光学应用)
- 良好的介电性能(用作电容器电介体)
- 较高的软化点,尤其是当环烯烃含量较高时(高温应用)
- 良好的不透汽性(在包装领域中的应用)。

环烯烃共聚物薄膜是已知的。原东德专利 *DD—A 224 538* 号和 *DD—A 241 971* 号介绍了亚乙基降冰片烯共聚物的铸塑薄膜。

欧洲专利 *EP—A 0 384 694* 号也介绍了环状共聚物薄膜。但是除了降冰片烯共聚物之外，这些专利说明书中所提到的其它环烯烃起始物料都比较昂贵，因而是经济的。

目前已知的所有环烯烃共聚物薄膜的一个严重缺点是脆性很高，这在薄膜操作过程中会带来问题，因为这类薄膜在卷绕和展开时容易破损。对于用作电容器电介体的超薄薄膜来说，这一点表现

得尤其突出,在电容器中电容量与膜厚度的平方成反比。用通常折环烯烃共聚物制作的这类极薄的薄膜根本无法处理。因此一直有需要开发柔性环烯烃共聚物薄膜,这类薄膜很容易进行薄膜操作处理,同时比方说,还适用作电容器电介质。同样还需要制作脆性较低的热成型组件用的环烯烃共聚物薄膜,例如生产能在加热状态下充满的包装件或者成型的电绝缘件。

现已发现具有特定微结构的环烯烃共聚可以用于生产柔性特别高的定向环烯烃共聚物薄膜。根据核磁共振分析,这种微结构相对于聚合物链中嵌段的微结构而言是有规立构的。还不了解立构规整度的类型,这种特定微结构的特征在于,对环烯烃而言,全同立构规整度较高。这一点导致缠结密度较高,并允许机械松弛,其宏观表现就是脆性降低(相当于有较高的延性)。机械能可以在较大的体积内分布;材料不会很快撕裂。

适用于生产按本发明所述的薄膜的若干环烯烃共聚物已在欧洲专利 EP—A 0 407 870, EP—A 0 530 422 和原西德专利 DE—A 40 36 264 号中介绍。这些专利申请说明书也提到,用这些原料可以制造薄膜。但是这些专利说明书还包括有一些不适合于制作按本发明所述的薄膜的环烯烃共聚物,因为它们很脆,因此不具有适宜的柔性。在这些专利说明书中也没有介绍制具有特定微结构的环烯烃共聚物的适用方法。

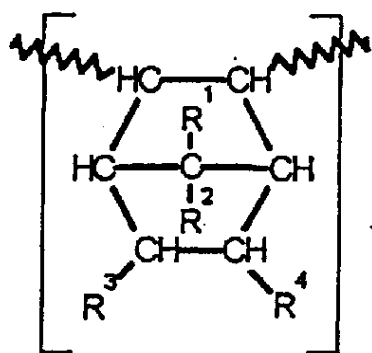
适宜的柔性在以下的叙述中其含义为:薄膜能耐受挠曲应力,尤

其是反复施加的挠曲应力而不破裂。厚度为 $100\mu\text{m}$ 左右的按本发明所述的薄膜能经受至少50次弯曲,宜为至少100至200次。

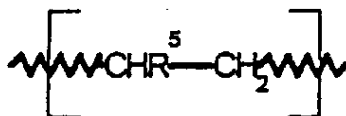
与以往工艺所得薄膜相比,这种改进的柔性是由于环烯烃共聚物以及相应的薄膜的延性有了改进。环烯烃共聚物只有在以下条件下才适合于制造本发明所述的薄膜,即这些聚合物在玻璃化温度(T_g)以下呈现次级软化,这样薄膜在玻璃化温度以下 50°C 时的机械正切 $\tan \delta$ 至少为0.015。这一 $\tan \delta$ 值可以作按本发明所述对聚合物要求的微结构存在的依据。

这种微结构的进一步证据是 ^{13}C -核磁共振谱。构成本发明所述薄膜中至少一层的环烯烃共聚物的 ^{13}C 核磁共振谱,除了其它差别之外,在 42.2ppm 处有一个特征峰。

本发明所述的薄膜包含至少一层主要由(即以该层重量为基准至少到90%重量,更宜至少到95%重量的)环烯烃共聚物构成的物料,该共聚物由重复单位(I)和(II)构成:

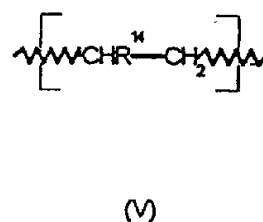
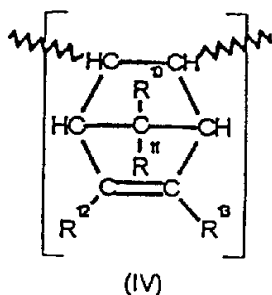
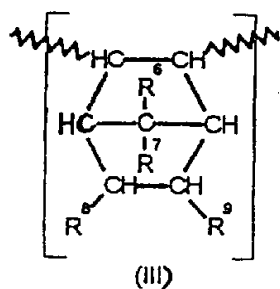


(I)



(II)

如果适宜的话也可包含(III)和/或(IV)和/或(V):



其中(III)不同于(I)。

R^1 至 R^5 可以相同或不同,可为氢,芳基, C_1 至 C_{10} 烷基或, C_3 至 C_{10} 环烷基, R^6 至 R^{14} 可以相同或不同,可以具有 R^1 至 R^5 的含义或者是 C_2 至 C_{10} 亚烷基或者 C_3 至 C_{10} 环烯基,其中每种情况下的基团对 R^6/R^7 , R^8/R^9 , R^{10}/R^{11} 和/或 R^{12}/R^{13} 均相互键合,与它们所键联的碳原子一起构成 C_4 至 C_{10} 环烷基或 C_4 至 C_{10} 环烯基基团,该基团又可由 $-C(R^1, R^2)$ 基团桥联,其中的 R^1 和 R^2 的含义与以上 R^1 至 R^5 所给含义相同。

R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 宜为氢。



在本发明的一个较好的实施方案中,采用含至少两个双键的单体,即 R^6 至 R^{14} 基团中至少有一个是不饱和的。长链分支(通过二烯单体的第二双键引入侧链)可以由适当选择聚合条件来实现(例如用足够长的反应时间以达到较高的转化率)。这类聚合物适合于制造吹制薄膜。另一方面若所选聚合条件是使未反应的双键留在聚合物中,亦即 R^6 至 R^{14} 中一个或 n 个基团是不饱和的,则这些双键可用于以后的接枝或交联,例如用于固定薄膜或热成型件的尺寸,或者用于化学改性。

在环烯烃共聚物中式(I)重复单位的含量为 5% 至 95%(摩尔),宜为 20% 至 70%(摩尔)。在环烯烃共聚物中式(II)重复单位的含量为 95% 至 5%(摩尔),宜为 30% 至 80%(摩尔)。式(III)重复单位不一定要有,因而在聚合物中的含量为 0 至 50%(摩尔),宜为 0 至 3%(摩尔)。式(IV)重复单位同样也不一定要有,因而在聚合物中的含量为 0 至 5%(摩尔),宜为 0 至 3%(摩尔)。式(V)重复单位也不一定要有,因而在聚合物中的含量为 0 至 5%(摩尔),宜为 0 至 3%(摩尔)。所有上述的摩尔百分比数字均与所用的环烯烃共聚物的重量相关。重复单位(I), (II), (III), (IV) 和 (V) 的所有摩尔百分含量之和为 100%(摩尔)。

结构(I), (II), (III), (IV) 和 (V) 的摩尔含量影响所得环烯烃共聚物的玻璃化温度 T_g 。在只含式(I)和(II)重复单位的共聚物中(其中(II)为乙烯),若(I)的摩尔含量为 25%(摩尔)则 T_g 为 50°C 左

右;若(I)的摩尔含量为65%(重量)则 T_g 为200℃左右。其它单体组合物具有类似的性质,即式(I)重复单位的摩尔含量较高可导致玻璃化温度较高。

对于本发明所述的柔性薄膜而言,玻璃化温度宜为50℃至250℃,尤其是80℃至200℃。

某些经过选择的桥连金属茂催化剂体系(例如原西德专利 DE-A 40 36 264 和欧洲专利 EP-A 0 407 870 号中所述)可用于制备上述聚合物。为了得到本发明所述的微结构,选择催化剂和聚合条件是至为重要的,甲基铝氧烷/外消旋二甲基甲硅烷基-双-(1-茚基)-二氯化锆或甲基铝氧烷/异丙烯-(环戊二烯基)-(1-茚基)-二氯化锆体系已经证明是适用的。但只要能得到本发明所述的微结构,其它催化剂亦适用于制备所述的聚合物。不能得到所需的微结构的催化剂的一个例子为二苯基亚甲基-(环戊二烯基)-(9-茚基)-二氯化锆。所述环烯烃共聚物可用原西德专利 DE-A 40 36 264 号中所述方法方便地制备。本文中倾向于遵循其中的一套步骤,在该步骤中先将环烯烃和烯烃加入到聚合反应器中,加入溶解的或悬浮的催化剂体系,使混合物达到反应温度。通过适当选择反应温度可以控制聚合物中各种单体的结合比并从而控制聚合物的玻璃化温度。在聚合过程中通常为气态的烯烃的压力宜保持恒定以达到均一的结合速率。反应结束时使催化剂减活化(例如通过加入一种醇类),并与聚合物分离。

通过机械正切 $\tan \delta$ 的温度历程或者用 ^{13}C 核磁共振谱可以证实本发明所述的微结构。机械正切 $\tan \delta$ (亦称机械损失因素) 的温度历程提供有关机械松弛过程的信息, 亦即主软化点(玻璃化)和次级软化。机械正切 $\tan \delta$ 可用多种振摆方法测量, 例如扭摆或交变负荷试验(参见 *ch. Fritzsche* 发表在 *Kunststoffe* (塑料) 杂志 1974 年第 21 卷, 第 2 期, 第 17 至 24 页上的文章“塑料的扭转振动测量”)。对于测定机械松弛来说, 测量介电损失因素对聚烯烃而言所得结论不那么确定, 因为聚烯烃的极性太低。对非定向试样必须进行振摆研究。若试样是定向的则必须在试验研究之前使其各向同性化, 亦即必须消除它们的取向, 这一各向同性化过程例如可以在高于 T_g 约 20°C 的温度下热处理至少 30min 来实现。作为膜试样处理所替代方法, 也可以用聚合物制成非定向的注模条用作测量试样。如果薄膜试样中包含超过 2%(重量)的其它层或添加剂, 则应测量 ^{13}C 核磁共振谱以取代机械正切 $\tan \delta$ 的测定。

图 1, 2 和 3 示出含有或不含有本发明关键所在的特定微结构的聚合物的机械正切 $\tan \delta$ 的温度历程。从玻璃化温度到低于 0°C 的范围内含有特定微结构的聚合物具有较高的数值, 也就是说在此温度范围内含特定微结构的试样具有改进的延性。含有本发明关键所在的特定微结构的聚合物的特征在于, 其机械正切 $\tan \delta$ 的值大于 0.015, 宜大于 0.018 (均指在玻璃化温度以下 50°C 的温度时)。数值大于 0.1 是不现实的。

由于延性增大,本发明所述薄膜具有较高的柔性和/或断裂伸长率。确定已经知道,薄膜的柔性和断裂伸长率也可以通过定向作用而增大。不属于本发明范畴的定向薄膜与本发明所述的不太定向的薄膜相比也可能相应地具有较高的柔性和/或断裂伸长率。但若相同厚度,相同的定向程度,同样的摩尔组成以及同样 T_g 的薄膜进行互相比,则本发明所述的薄膜总是具有比不属于本发明的环烯烃共聚物薄膜更高的柔性和断裂伸长率。

本发明所述的微结构在 ^{13}C 核磁共振谱中产生若干特征峰。图 4 示出含有本发明所述微结构的降冰片烯与乙烯的环烯共聚物的典型谱图;图 5 示出作比较用的不含有本发明所述微结构的环烯烃共聚物的谱图。两份谱图显示出若干共有的峰和一些差别,这些差别可归因于聚合物的不同空间聚集(“立构规正度”)。特定微结构引起若干特征峰:

共同的峰	特征峰
(ppm)	(ppm)
47.5	48.8
46.8	47.7
41.7	42.2
	41.3
32.8	33.1
30.1	31.5
	28.0

由于各个峰的位置可随谱图记录条件而略有变化，所有谱图中的共同的峰可用作参比点。具体各个峰的高度随单体组成而变化，但峰位是特征性的。28.0, 31.5, 33.1, 41.3, 42.2, 47.7 和 48.8ppm 处的各个峰是明确属于本发明所述的微结构的。(上述诸峰是特定微结构的特征，但谱图中一般也包含其它一些峰。添加剂或杂质可谱图中产生另外的峰。因此按本发明所述应用的聚合物的谱图中也会包含另外的峰。

本发明的优点在于，与含有另一种微结构或不含有微结构的环烯烃共聚物相应的薄膜比较，在一定的定向程度下，上述微结构可产

生更具柔性的薄膜。

在一种较好的实施方案中,所述薄膜包含有能改进滑移和卷绕性能的微小惰性颗粒。含量为 0 至 1% 的这类颗粒例如有: SiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 含量至少为 30% (重量) 的硅酸盐, 无定形和晶形氧化铝矿物, 硅铝酸盐, Mg 、 Zn 、 Zr 、 Ti 的氧化物, Ca 、 Mg 、 Ba 的硫酸盐, Li 、 Na 、 Ca 的磷酸盐(包括一氢盐和二氢盐), Li 、 Na 、 K 的苯甲酸盐, Ca 、 Ba 、 Zn 、 Mn 的对苯二酸盐, Mg 、 Ca 、 Ba 、 Zn 、 Cd 、 Pb 、 Sr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 的钛酸盐, Ba 和 Pb 的铬酸盐, 碳(例如碳黑或石墨), 玻璃(玻璃粉或玻璃珠), Ca 和 Mg 的碳酸盐, 萤石, Zn 和 Mo 的硫化物, 有机聚合物(如聚四氟乙烯/聚乙烯), 滑石, 氟化锂, 和有机酸的 Ca 、 Ba 、 Zn 、 Mn 盐。

所述薄膜亦可包含适当的添加剂, 例如稳定剂、润滑剂或抗氧化剂。用于聚烯烃(如聚乙烯或聚丙烯)的添加剂原则上也适用于聚烯烃共聚物薄膜。例如可以采用的抗紫外线稳定剂有吸收剂(如羟基苯并三唑, 羟基二苯酮, 甲脒或亚苄基樟脑), 淬熄剂(如肉桂酸酯或镍螯合物, 能截留自由基的物质(如空间位阻酚), 能破坏氢过氧化物的质(如含硫化合物的镍配合物或锌配合物), 或高耐磨低结构(HALS)型的光稳定剂, 以及上述成分的混合物。可以采用的润滑剂例如有: 脂肪酸的酯类, 酰胺及其盐类, 硅氧烷或蜡类(如聚丙烯蜡或聚乙烯蜡)。可以采用的抗氧化剂例如有能截留自由基的物质(如取代酚和芳香胺)和/或能破坏过氧化物的物质(如亚磷酸盐, 膦

酸盐和硫代化合物)。

本发明所述的薄膜可以是单层或多层薄膜。至少有一层主要由上述的环烯烃共聚物构成,也就是说至少是85%(重量)程度,宜为90%至100%(重量)程度。单层薄膜为较好的实施方案。

在另一种较好的实施方案中,本发明所述的主层还带有一或两层很薄的聚合物顶层,顶层的玻璃化温度低于主层,宜为至少低20℃。环烯烃共聚物特别适宜于用作顶层,但这些顶层不必含有所述的特定微结构。

所述薄膜可以涂覆以改变其性能。

本发明所述薄膜可包含其它相容或不相容的聚合物的改进其性质。这些聚合物可形成单独的层或者与环烯烃共聚物相混合。这类聚合物的例子有:聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丁-1-烯、聚(4-甲基戊-1-烯)、聚丁-1-烯和聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氯丁二烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、丙烯腈/苯乙烯共聚物和丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯共聚物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯、聚烯丙基三聚氰胺,上述单体的共聚物(如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物)、聚环氧乙烷和二缩水甘油醚聚合物、聚甲醛、聚氧乙烯和聚甲醛/环氧乙烷共聚物、聚苯基氧聚合物、聚碳酸酯、聚砒、聚氨酯、尼龙6、尼龙66、尼龙11和尼龙12、聚对苯二甲

酸亚乙酯、聚对苯二甲酸亚丁酯和聚 1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯,聚萘二甲酸亚乙酯(PEN),聚萘二甲酸乙酯联苯甲酸亚酯(PENBB),酚醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂,纤维素,纤维素丙酸酯和纤维素醚及蛋白质。

所述薄膜可用各种方法制造。可用溶液铸塑,但一般来说热塑性加工较为有利。对于实验研究来说压片法特别适用,但对工业生产,像挤出或压延这样的连续过程更经济一些。

挤出的薄膜可以成型为管状或平面薄膜。对于多层薄膜制造而言宜采用复合挤压。

薄膜往往进行定向化处理以进一步改善机械性质。定向化是通过拉伸而实现的。拉伸温度宜在玻璃化温度以下 40°C ($T_g - 40^{\circ}\text{C}$) 至玻璃化温度以上 50°C ($T_g + 50^{\circ}\text{C}$) 之间的温度范围内。定向作用可为单轴或双轴。

高于 T_g 的拉伸温度适用于工业生产,因为这时所达到的较高的拉伸速度可使生产加快。拉伸温度、拉伸速度和拉伸比必须互相协调以使薄膜不致于撕裂。拉伸速度宜为 $1\%/min$ 至 $500,000\%/min$ 。在每种情况下纵向和横向的拉伸比为 $1.1:1$ 至 $10:1$,宜为 $1.5:1$ 至 $4:1$ 。面积拉伸比宜为 3 至 20。

如果是在高于 T_g 的温度下进行拉伸,则在进行拉伸之后宜将薄膜迅速冷却至 t_g 温度以下。否则就有可能由于应力松弛而失去定向性。这一工艺措施对于无定形聚合物比对于柔性聚合物更为重

要。

在双轴定向时，可以是同时或依次进行两个轴向的拉伸。和同时拉伸框架一样，伸幅机处理也适用于平面薄膜。管形薄膜则用充气膨胀加上同时进行的纵向取料实现双轴定向化。

定向的无定形薄膜可用作皱缩薄膜。非定向的或只有略微定向的薄膜可用于竹产热成型件。

薄膜表面可进行改性以达到一些特定性能，例如增加粘着性或可印刷性或抗静电性或防粘性。这一改性作用可用各种处理方法（例如电晕法、火焰处理、等离子体处理或氧化处理）实现，或者用溶液或分散体系进行涂层涂敷来实现。

下面借助于实施例对本发明进行更详细的说明。

实施例

在下面的实施例中采用下列分析方法。

玻璃化温度 (T_g) 的测定是根据差示扫描量热 (DSC) 图上热容量的突然升高。DSC 图用 *Perkin Elmer* 公司生产的 DSC 7 型仪器记录。

粘度数值 (VN) 是在 135℃ 下在十氢化萘中按 DIN 53 728 的规定测定的。

反复弯曲次数是用 *Frank GmbH* 公司生产的交变弯曲试验机测定的，试样大小为 170mm×15mm，在 150g 负荷下每分钟进行 500 次交替弯曲。所列数值为 5 次测量的平均值。

薄膜的机械性质是用 Zwick 公司生产的 1445 型拉伸试验机进行研究的, 试样夹持长度为 100mm, 宽度为 15mm。拉伸杨氏模数是在伸长速度为 10mm/min, 伸长率范围为 0.3% 至 0.5% 的条件下测定的。撕裂强度和断裂伸长率是在 100mm/min 的条件下测定的。

实施例 1

制备具有本发明关键所在的特定微结构的聚合物:

清洁干燥的体积为 75dm³ 的带搅拌器的聚合反应器用氮气流洗, 再用乙烯流洗, 在 70℃ 下加入 25,000g 降冰片烯熔体。在搅拌下使反应器保持温度为 70℃ 并充入乙烯至正压为 15bar。

随后往反应器中计量加入 580cm³ 的甲基铝氧烷的甲苯溶液 (MAO 溶液, 含甲基铝氧烷 10.1% (重量), 根据冰点降低法测定该甲基铝氧烷的分子量为 1300g/mol), 混合物在 70℃ 下搅拌 15min 用不断充入的办法使乙烯压力保持为 15bar。与此同时将 3000mg 外消旋二甲基甲硅烷基—二—(1-茚基)—二氯化锆 (金属茂催化剂) 溶解在 1000mL MAO 溶液中 (浓度和数量如前), 放置 15min 使之预活化。然后在搅拌下 (750rpm) 和 70℃ 温度下进行 220min 聚合反应, 通过不断充入使乙烯压力保持为 15bar。随后将反应器内物料迅速倒入先已加有 200cm³ 异丙醇的搅拌容器中。混合物在 500dm³ 的丙酮中分散并搅拌 10min, 接着过滤出悬浮的聚合物固体。

滤出的聚合物再加入到 200dm^3 由两份 $3N$ 盐酸和一份乙醇组成的混合物中, 将该悬浮液搅拌 $2h$ 。随后再次滤出聚合物, 用水洗涤至中性, 在 0.2bar 压力和 80°C 温度下干燥 $15h$ 。得到产物数量为 5100g 。该产物测得的粘度数值(VN)为 $90\text{cm}^3/\text{g}$, 玻璃化温度(T_g)为 147°C 。

用 400MHz 核磁共振设备(rucker 公司生产的 AM 400 型)记录该聚合物在六氯丁二烯-四氯化乙烷- D_2 中的溶液的 ^{13}C 核磁共振谱图。由图 4 可见, 该谱图包含 $28.0, 31.5, 33.1, 41.3, 42.2, 47.7$ 和 48.8ppm 诸特征峰。

实施例 2 至 4

制备具有本发明关键所在的特定微结构的其它聚合物:

类似于实施例 1 制备聚合物, 在实施例 2 中用异丙烯-(环戊二烯基)-(1-茚基)-二氯化锆代替外消旋二甲基甲硅烷基-二(1-茚基)-二氯化锆作为金属茂催化剂。在实施例 3 中则是用外消旋二甲基甲硅烷基-二(1-茚基)-二氯化锆, 在实施例 4 中采用二(1-茚基)-二氯化锆。

表 1 概括了反应条件的变化。

这时所述微结构的特征峰($28.0, 31.5, 33.1, 41.3, 42.2, 47.7$ 和 48.8ppm)亦存在于相应的 ^{13}C 核磁共振谱图中。

表 1

实 施 例	降冰片 烯量	温 度	乙 烯 压 力	金 属 茂 用 量	催 化 剂 溶 液	时 间	产 量	T g	V N
	(g)	(°C)	(bar)	(mg)	(ml)	(min)	(g)	(°C)	(cm ³ /g)
2	22000	70	6	150	1000	60	4700	179	75
3	22000	70	5	1000	1000	120	6200	178	89
4	22000	70	6	280	1000	60	3400	119	53

实施例 5 和 6(比较例)

制备不含有本发明关键所在的特定微结构的聚合物:

类似于实施例 1 制备不含的特定微结构的聚合物。代替外消旋

二甲基甲硅烷基—二(1-茚基)—二氯化锆,所用的金属茂催化剂为二苯基亚甲基—(环戊二烯基)—(9-茚基)—二氯化锆(实施例5)和异丙烯—(环戊二烯基)—(9-茚基)—二氯化锆(实施例6)。

表2概括了反应条件。实施例5所述的聚合物的 ^{13}C 核磁共振谱示于图5中。其中没有该特定微结构所特有的28.0,31.5,33.1,41.3,42.2,47.7和48.8ppm诸峰。

表 2

实 施 例	降冰片 烯量	温 度	乙 烯 压 力	金 属 茂 用 量	催 化 剂 溶 液	时 间	产 量	T g	V N
	(g)	(°C)	(bar)	(mg)	(ml)	(min)	(g)	(°C)	(cm ³ /g)
5	22000	50	15	1000	1000	80	5500	144	163
6	22000	70	2.5	38	1000	120	4100	181	142

实施例 7

实施例 1 至 5 中所得的聚合物在 250℃ 下在压片机中压成 1mm 厚的片状。用这些片料切出尺寸为 50mm×10mm 的试样。用扭摆设备(Zwick 公司生产)测定机械正切 $\tan \delta$ 与温度的关系(参见图 1, 2, 3)。结果列于表 3 中。

表 3

实施例	T _g	特定微结构	T _g -50℃	tan δ (在T _g -50℃ 温度下的)
	(°C)		(°C)	
1	147	有	97	0.022
2	179	有	129	0.024
3	178	有	128	0.021
5	145	无	95	0.010
6	181	无	131	0.011

实施例 8

制造具有本发明关键所在的特定微结构的非定向薄膜：

实施例 1 所得聚合物在 250℃下用压片机压成厚度为 350μm 的薄膜。该薄膜透明无色，扭转一次即断裂。该薄膜的机械性质为：

杨氏模数	2.6GPa
撕裂强度	50 MPa
断裂伸长率	3%

实施例 9(比较例)

制造不含有本发明关键所在的特定微结构的非定向薄膜:

实施例 5 所得聚合物在 250℃下用压片机压成厚度为 320 μ m 的薄膜。该薄膜透明无色,扭转一次即断裂。该薄膜的机械性质为:

杨氏模数	2.6GPa
撕裂强度	30 MPa
断裂伸长率	2%

实施例 10

制造具有本发明关键所在的特定微结构的定向薄膜:

实施例 8 所得的非定向薄膜在薄膜拉伸设备(Siegsdorf 市 Bruckner 公司生产的 Karo III 型)中 180℃温度下进行纵向和横向拉伸,两个方向上的拉伸系数均为 1.8。

所得薄膜的机械性质为:

杨氏模数	3.2GPa
撕裂强度	60 MPa
断裂伸长率	2%
反复弯曲次数	206

实施例 11

制造具有本发明关键所在的特定微结构的定向程度较高的薄

膜:

实施例 8 所得的非定向薄膜首先在 180℃ 下,在实施例 10 所描述的薄膜拉伸设备中,以 100%/min 左右的拉伸速度进行纵向和横向拉伸,两个方向上的拉伸系数均为 1.1。然后在 125℃ 下以 25%/min 的拉伸速率进一步进行纵向和横向拉伸,两个方向上的拉伸系数均为 2.0。该薄膜的机械性质为:

杨氏模数	3.2GPa
撕裂强度	89 MPa
断裂伸长率	26%
反复弯曲次数	4000

实施例 12 和 13(比较例)

制造不含有本发明关键所在的特定微结构的定向薄膜:

实施例 9 所得的非定向薄膜类似于实施例 10 进行拉伸,在实施例 12 与 13 之间沿 向和横向的拉伸系数不同。所得机械性质为:

	实施例 12	实施例 13
拉伸系数(纵向与横向均为)	1.8	2.3
杨氏模数	3.6	3.6GPa
撕裂强度	37	47MPa
断裂伸长率	2	2%
反复弯曲次数	50	800

实施例 14

制造热成型件。

由实施例 7 所得的薄膜在真空热成型机中加热到约 180°C, 然后在一冷的热成型模中成型为尺寸稳定的锥形烧杯。

实施例 15 (比较例)

由实施例 9 所得的薄膜类似于实施例 14 进行热成型。当所得烧杯站立放置时, 烧杯在其扭转部位处撕裂。

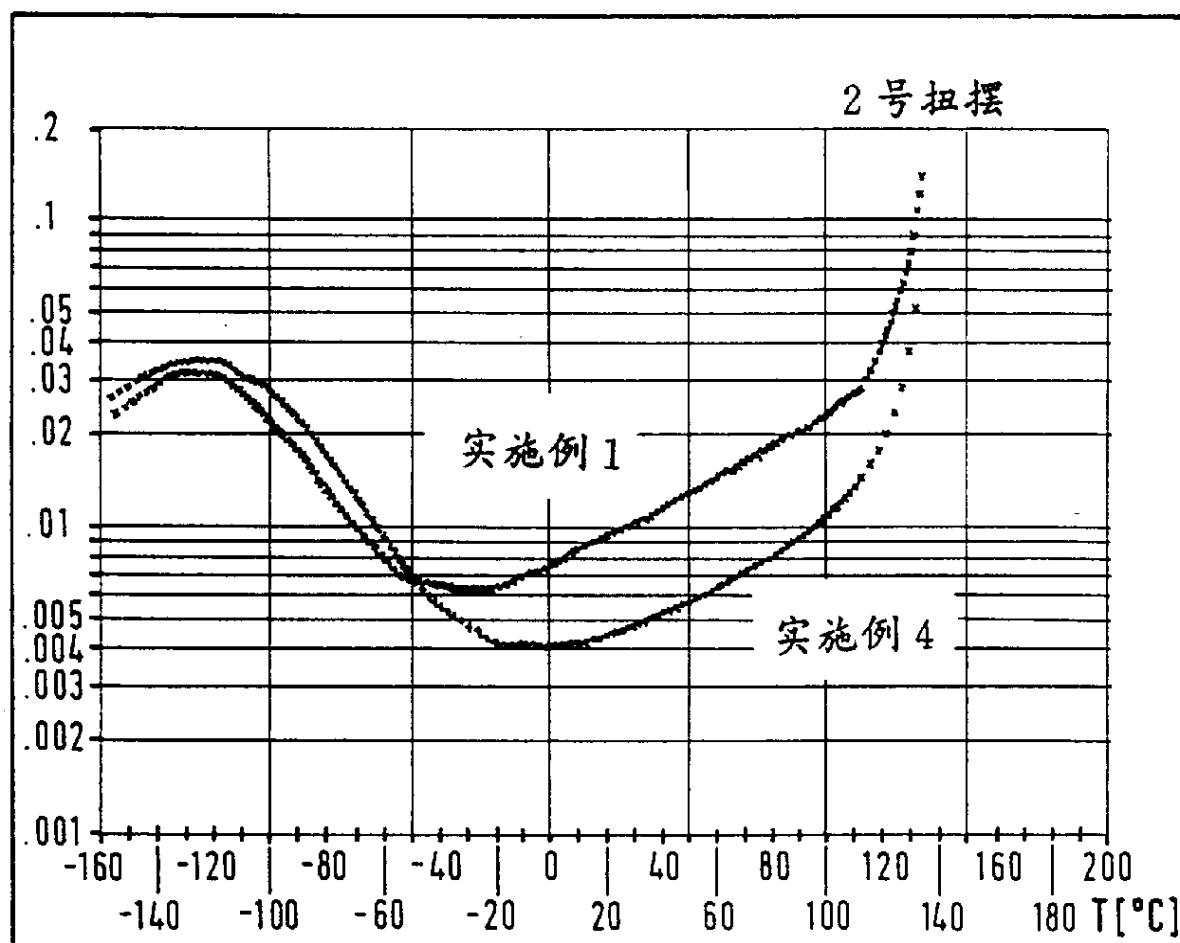


图 1

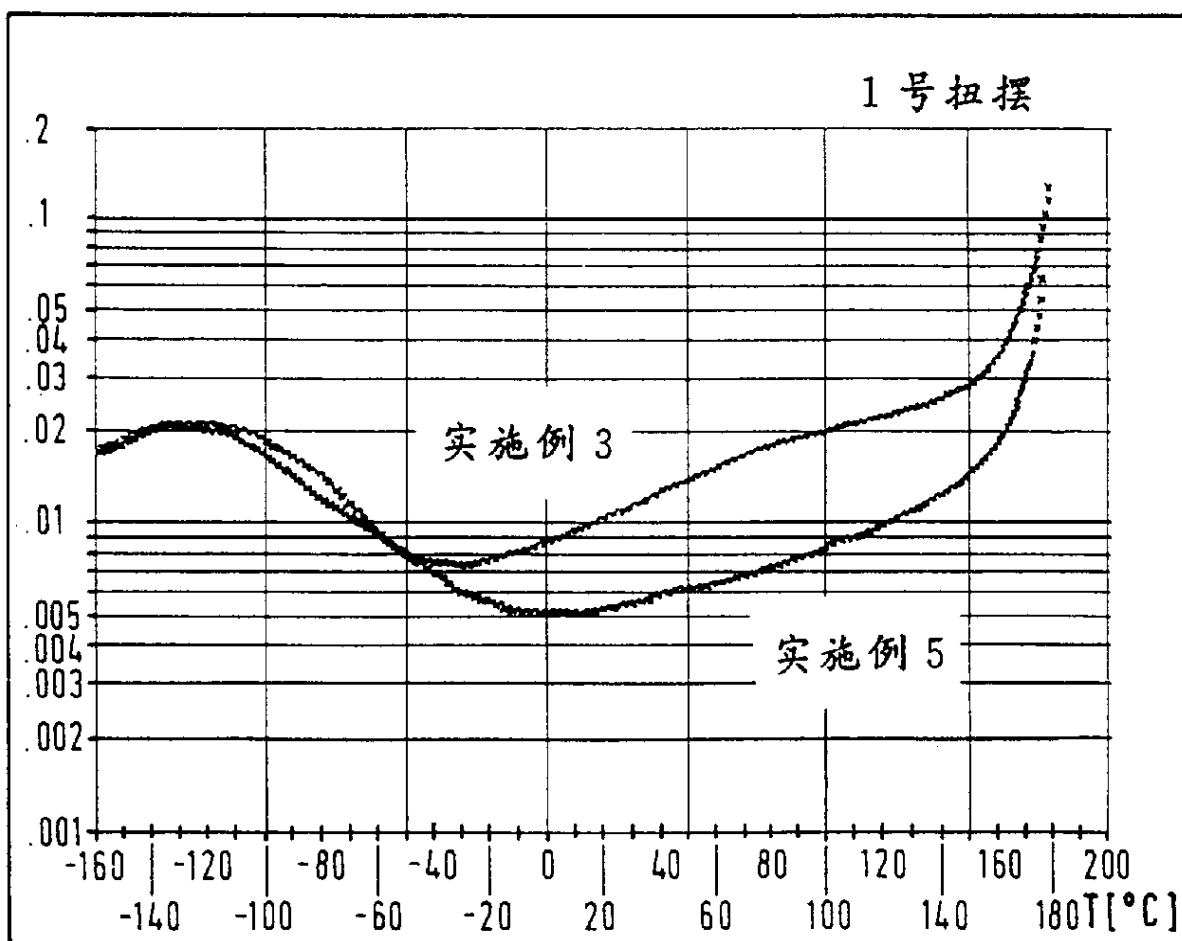


图 2

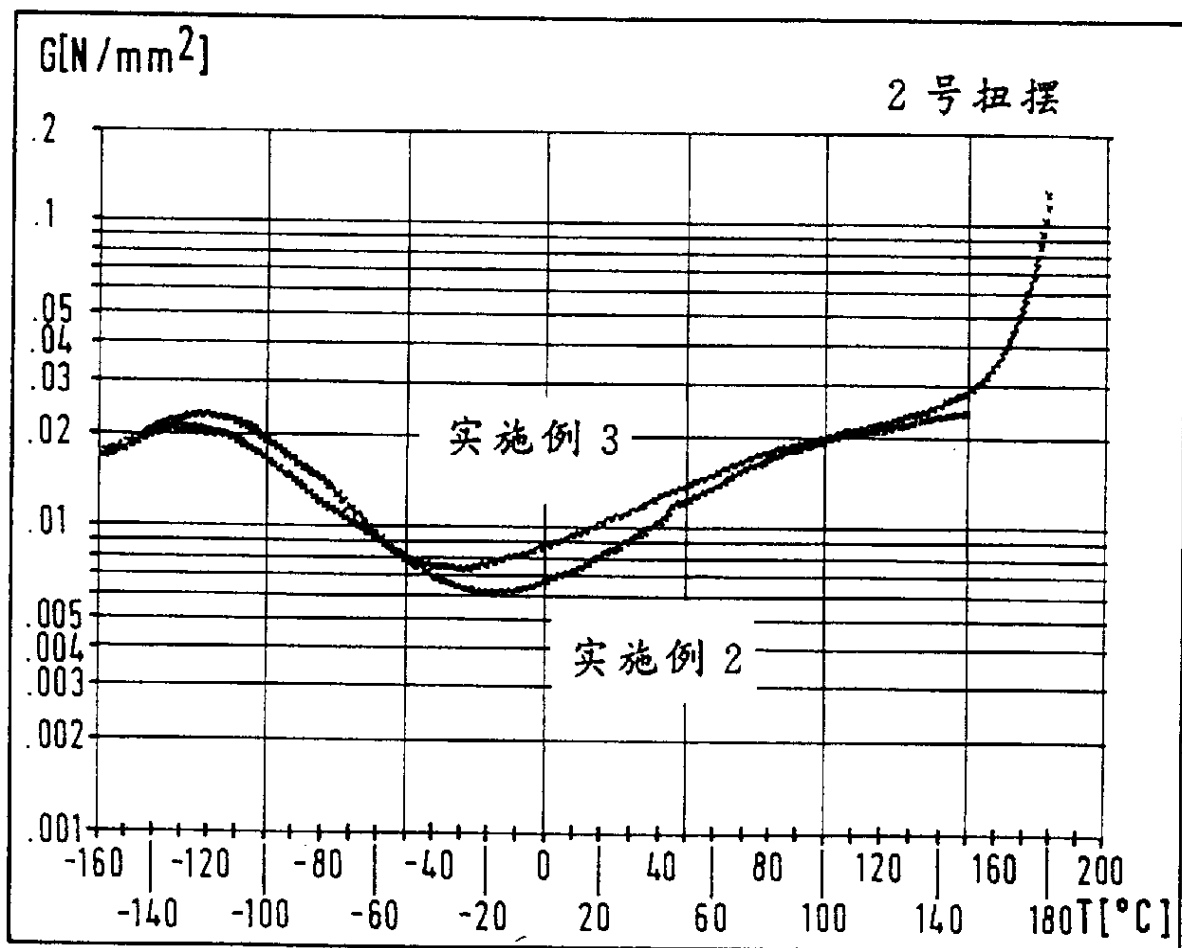


图 3

图 4

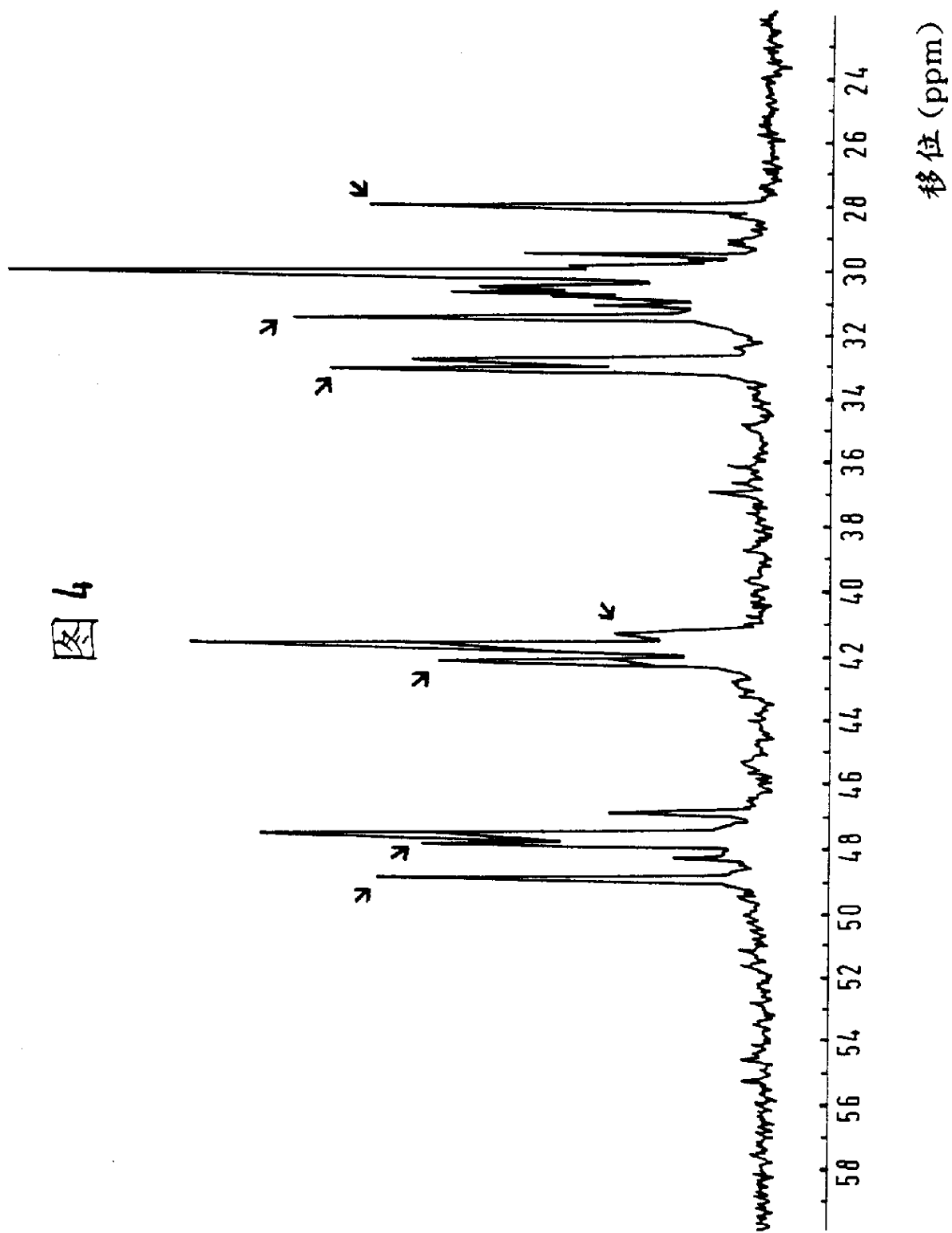


图 5

