

高性能聚酯材料 COC 及其前体降冰片烯合成工艺的开发

1 背景及意义

近年来我国石化工业快速发展，石油烃高温裂解制备乙烯过程副产的 C5 馏分和 C9 馏分，利用水平低，价格低廉，其产率与组成随裂解原料的种类、裂解深度和工艺条件不同而异，其中(双)环戊二烯(DCPD)占裂解 C5、C9 馏分的比例约为 20%。环戊二烯的下游应用包括环烯烃共聚物、不饱和聚酯树脂、石油树脂、三元乙丙橡胶、聚环戊二烯等。环戊二烯与乙烯反应可得到降冰片烯(NB)，降冰片烯是(双)环戊二烯中一类重要的高附加值衍生产品，与乙烯聚合可得到环烯烃共聚物(COC)。COC 树脂是一类具有广泛应用前景的材料，具有极高的透明度和优良的耐热性、化学稳定性、熔体流动性及尺寸稳定性等优异性能。目前 COC 已被广泛用于制造各种光学镜头棱柱、汽车头灯、液晶显示屏(LCD)用光学薄膜、隐形眼镜等。另外，COC 树脂还具有极低的介电常数，可用于电子及电器部件的制造，还因其良好的隔湿性而成为新兴的医药、食品包装材料，特别是新冠疫情下，可以替代中硼硅玻璃作为西林瓶和预灌封注射器(预充针)的原料，以应对疫苗玻璃瓶不足的问题。研究环戊二烯、降冰片烯及其下游环烯烃共聚物产品，对我国石化产业升级具有重要的意义，但在国内部分企业和研究机构仍处于小试阶段，没有量产。

2 技术优势

课题组从上世纪九十年代开始进行降冰片烯及其环烯烃共聚物合成的研究，采用以双环戊二烯、乙烯为原料，通过 Diels-Alder 反应制备降冰片烯；进一步以降冰片烯、乙烯为原料，以甲苯为溶剂，采用茂锆主催化剂和 MAO 助催化剂共聚生成 COC 的合成路线，均已完成小试规模实验。

针对降冰片烯制备工艺复杂，高温高压强放热，影响生产工艺的安全稳定；乙烯反应活性不足；对液相工艺混合效果差、气相工艺产量低；存在聚合物和酯类化合物堵塞管道和输送等缺点进行了研究，为解决液相反应乙烯传递以及反应热大等问题，设计相应的特种结构反应器-耦合换热器的釜式反应器，以双环戊二烯(DCPD，纯度大于 95.0%)和乙烯(99.95%)为原料，以甲苯、二甲苯等为溶剂，采用间歇反应工艺合成降冰片烯，采用精馏工艺分离反应产物。考察了原料中 DCPD 质量分数、反应压力和反应时间等工艺条件对反应的影响，适宜的工艺条件为：原料中 DCPD 质量分数 20~30%，反应压力 5~6MPa，反应时间 2~6h。反应结果为环戊二烯转化率 93.5%，降冰片烯选择性 92.4%。对反应产物采用常压精馏分离，塔顶采出降冰片烯液体，冷却后形成降冰片烯固体，纯度 99%。

课题组的环烯烃共聚研究集中在茂金属催化剂/MAO 催化剂体系，采用茂金属催化剂，既可实现环烯烃(如降冰片烯等)的均聚合，又可进行环烯烃与乙烯、丙烯或其他 α - 烯烃的共聚。环烯烃与 α - 烯烃的共聚物(COC)，可以通过调节两种共聚单体在产物中的含量，以获得不同的玻璃化转变温度 T_g 。共聚物中的环烯烃含量增加，玻璃化温度升高。调节两种共聚单体的比例可使共聚物 T_g 在一个很宽的区间内变化。而且通过调整茂金属催化剂的结构和反应条件，可以有效地控制共聚产物链中结构单元的序列分布和空间构型，可达到分子设计的目的。以降冰片烯、乙烯为原料，以甲苯为溶剂，采用茂锆主催化剂和 MAO 助催化剂共聚生成 COC，考察多种茂金属催化

剂的活性，以及反应温度、单体比、催化剂浓度、助催化剂 Al/Zr 比等反应条件对共聚反应的影响。以 $T_g > 120^\circ\text{C}$ ， $M_n > 20000$ 为指标，建议聚合条件分别为：温度为 60°C ，催化剂浓度为 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，NB/E > 10，Al/Zr 为 1000~2000。



图 1 环烯烃共聚物 (COC) 的用途



图 2 小试合成的降冰片烯样品

3 推广应用

期待与合作方完成环戊二烯合成降冰片烯以及进一步合成环烯烃共聚物工艺的中试，推动完成环烯烃共聚物在国内的量产。

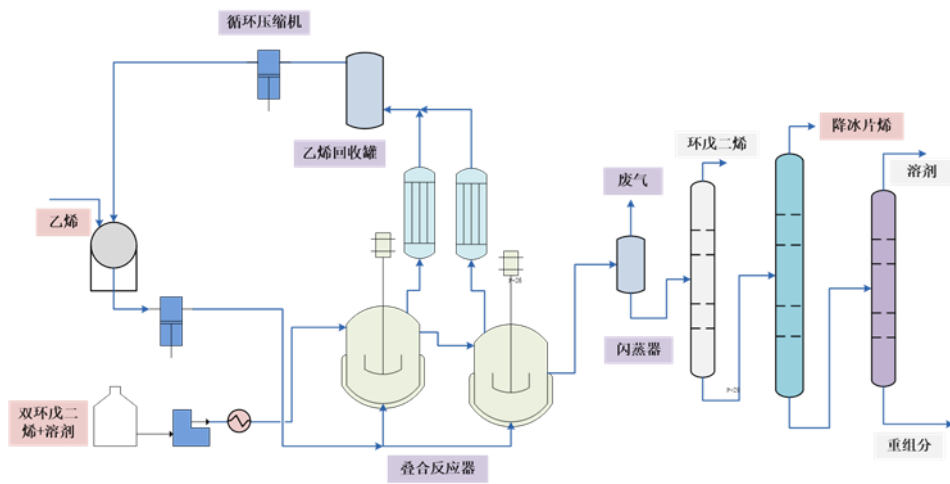


图3 降冰片烯中试建议流程

4 联系方式

联系人：何广湘教授
 邮箱：hgx@bipt.edu.cn

联系电话：13810220257