



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116375983 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 04

(21) 申请号 202310179423.3

(22) 申请日 2023.02.28

(71) 申请人 宁夏清研高分子新材料有限公司
地址 753000 宁夏回族自治区石嘴山市经济技术开发区管理委员会B-2

(72) 发明人 张东宝 于冉 徐良 乐泽伟
陈荣强 张建 邵彩萍

(74) 专利代理机构 北京众达德权知识产权代理有限公司 11570
专利代理师 韦汉

(51) Int. Cl.
C08G 61/08 (2006.01)

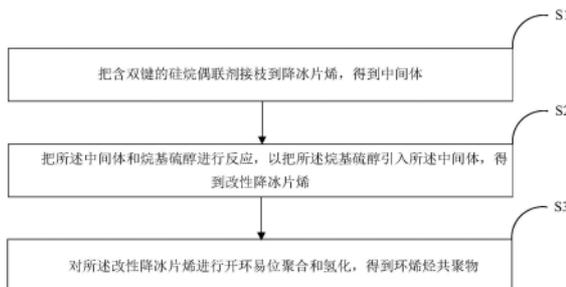
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

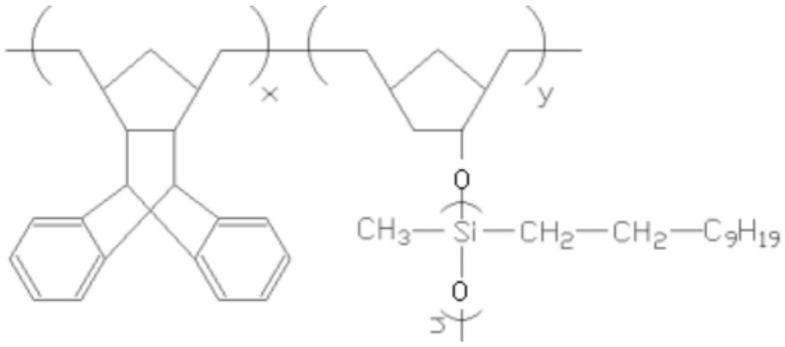
一种疏水高韧性的环烯烃共聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种疏水高韧性的环烯烃共聚物及其制备方法,属于高分子材料技术领域;方法包括:把含双键的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯,得到中间体;把中间体和烷基硫醇进行反应,得到改性降冰片烯;对改性降冰片烯进行开环易位聚合和氢化,得到环烯烃共聚物;通过表面接枝将带有乙烯基的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯的表面,由于硅烷偶联剂上的-CH₃和乙烯基,提高了降冰片烯的疏水性能,且O-Si-O的结构有助于提高降冰片烯的柔性;再将烷基硫醇接枝到降冰片烯上,进一步提升其疏水性能,最后通过改性降冰片烯和大位阻的降冰片烯衍生物通过开环易位聚合和氢化得到环烯烃共聚物,大位阻的降冰片烯有助于提高环烯烃共聚物的玻璃化转变温度。



1. 一种疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,其特征在于,所述方法包括:
把含双键的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯,得到中间体;
把所述中间体和烷基硫醇进行反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯;
对所述改性降冰片烯进行开环易位聚合和氢化,得到环烯烃共聚物。
2. 根据权利要求1所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,其特征在于,所述降冰片烯包括5-降冰片烯-2-醇、5-降冰片烯-2-甲醇和5-降冰片烯-2,2-二甲醇中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,其特征在于,含双键的所述硅烷偶联剂包括甲基乙烯基二甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,其特征在于,所述把含双键的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯,得到中间体包括:
把所述降冰片烯分散于溶剂,后与含双键的所述硅烷偶联剂进行混合,得到混合物;
把所述混合物和碱催化剂进行混合反应,得到中间体。
5. 根据权利要求4所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,其特征在于,所述混合反应的pH值为8-9。
6. 根据权利要求1所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,其特征在于,所述把所述中间体和烷基硫醇进行反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯包括:
把中间体、烷基硫醇和引发剂进行回流反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯。
7. 根据权利要求1所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,其特征在于,所述对所述改性降冰片烯进行开环易位聚合和氢化,得到环烯烃共聚物包括:
把降冰片烯衍生物和所述改性降冰片烯混合于溶剂,后加入链转移剂和催化剂进行开环易位聚合反应,得到未氢化聚合物;
对所述聚合物进行氢化,得到环烯烃共聚物。
8. 根据权利要求7所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,其特征在于,所述催化剂包括Grubbs三代催化剂溶液,所述Grubbs三代催化剂溶液中Grubbs三代催化剂的质量占比为1:(900-1100);和/或
所述Grubbs三代催化剂溶液中Grubbs三代催化剂和所述降冰片烯衍生物的质量比为1:(200-500)。
9. 一种疏水高韧性的环烯烃共聚物,其特征在于,所述环烯烃共聚物采用权利要求1至8中任一项所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法制得。
10. 根据权利要求9所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物,其特征在于,所述环烯烃共聚物的化学式为:



其中, x 、 y 和 n 分别独立的选自任意正整数。

一种疏水高韧性的环烯烃共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及高分子材料技术领域,尤其涉及一种疏水高韧性的环烯烃共聚物及其制备方法。

背景技术

[0002] 环烯烃共聚物(COC)是一类由环烯烃单体聚合得到的一类高附加值的热塑性工程塑料,可以通过开环易位聚合和加成聚合2种方法制备得到。由于其具有高透明性、低吸湿性、低双折射、低密度、优良的耐化学腐蚀性以及优异的热稳定性等优点,因而可以广泛应用于药品包装、电子器件、光学棱镜、光信息存储等领域。然而,环烯烃共聚物也存在一些性能上的缺点,商业化的COC韧性不高,这是由于含有过多的刚性降冰片烯结构单元而脆性严重,极大地限制了环烯烃材料在温度较高的环境中的应用。此外,伴随着信息技术和电子设备的快速发展,还要求COC材料具有较好的疏水性能,表面疏水的材料具有防水、防污、降低摩擦系数等特点,可以减少热量的产生和灰尘的堆积。因此同时提高材料的韧性和疏水性能有助于拓宽环烯烃材料的应用范围。

[0003] 目前提高环烯烃共聚物(COC)的韧性最主要的方法是通过共混改性将增韧改性剂添加到COC材料中从而提高其韧性,利用合成改性提高其韧性的研究较少。共混改性是将增韧改性剂添加到环烯烃共聚物中从而改善其韧性,制备工艺简单,适合大规模生产,但所得共聚物的相容性较差,加工助剂易在共聚物中分散不均从而降低其机械强度。提高聚合物疏水性能的方法主要包括引入柔性结构、含氟结构、含硅结构、表面镀层疏水改性,从而提高聚合物的疏水性能。

[0004] 目前,针对环烯烃共聚物的韧性和表面疏水性能合成方向的研究较少,随着电子科技的快速发展,对材料本身也提出了更高的要求,因此,制备出更一种疏水高韧性的环烯烃共合物至关重要。

发明内容

[0005] 本申请提供了一种疏水高韧性的环烯烃共聚物及其制备方法,以提高环烯烃共聚物的韧性和疏水性。

[0006] 第一方面,本申请提供了一种疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,所述方法包括:

把含双键的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯,得到中间体;

把所述中间体和烷基硫醇进行反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯;

对所述改性降冰片烯进行开环易位聚合和氢化,得到环烯烃共聚物。

[0007] 作为一种可选的实施方式,所述降冰片烯包括5-降冰片烯-2-醇、5-降冰片烯-2-甲醇和5-降冰片烯-2,2-二甲醇中的至少一种。

[0008] 作为一种可选的实施方式,含双键的所述硅烷偶联剂包括甲基乙烯基二甲氧基硅

烷和乙烯基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0009] 作为一种可选的实施方式,所述把含双键的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯,得到中间体包括:

把所述降冰片烯分散于溶剂,后与含双键的所述硅烷偶联剂进行混合,得到混合物;

把所述混合物和碱催化剂进行混合反应,得到中间体。

[0010] 作为一种可选的实施方式,所述混合反应的pH值为8-9。

[0011] 作为一种可选的实施方式,所述把所述中间体和烷基硫醇进行反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯包括:

把中间体、烷基硫醇和引发剂进行回流反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯。

[0012] 作为一种可选的实施方式,所述对所述改性降冰片烯进行开环易位聚合和氢化,得到环烯烃共聚物包括:

把降冰片烯衍生物和所述改性降冰片烯混合于溶剂,后加入链转移剂和催化剂进行开环易位聚合反应,得到未氢化聚合物;

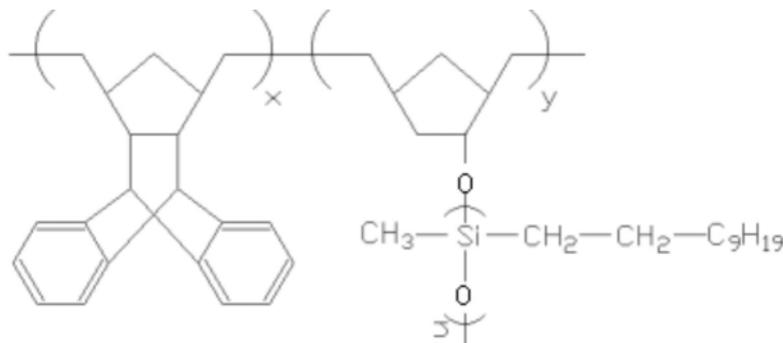
对所述聚合物进行氢化,得到环烯烃共聚物。

[0013] 作为一种可选的实施方式,所述催化剂包括Grubbs三代催化剂溶液,所述Grubbs三代催化剂溶液中Grubbs三代催化剂的质量占比为1:(900-1100);和/或

所述Grubbs三代催化剂溶液中Grubbs三代催化剂和所述降冰片烯衍生物的质量比为1:(200-500)。

[0014] 第二方面,本申请提供了一种疏水高韧性的环烯烃共聚物,所述环烯烃共聚物采用权利要求1至8中任一项所述的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法制得。

[0015] 作为一种可选的实施方式,所述环烯烃共聚物的化学式为:



其中,x、y和n分别独立的选自任意正整数。

[0016] 本申请实施例提供的上述技术方案与现有技术相比具有如下优点:

本申请实施例提供的该方法,通过表面接枝将带有乙烯基的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯的表面,由于硅烷偶联剂上的-CH₃和乙烯基,提高了降冰片烯的疏水性能,且Si-O-Si的结构有助于提高降冰片烯的柔性;再将烷基硫醇接枝到降冰片烯上,进一步提升其疏水性能,最后通过改性降冰片烯和大位阻的降冰片烯衍生物通过开环易位聚合和氢化得到环烯烃共聚物,大位阻的降冰片烯有助于提高环烯烃共聚物的玻璃化转变温度。

附图说明

[0017] 此处的附图被并入说明书中并构成本说明书的一部分,示出了符合本申请的实施例,并与说明书一起用于解释本申请的原理。

[0018] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,对于本领域普通技术人员而言,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0019] 图1为本申请实施例提供的方法的流程图。

具体实施方式

[0020] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本申请的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0021] 除非另有特别说明,本申请中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等,均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0022] 如图1所示,本申请实施例提供了一种疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,所述方法包括:

S1.把含双键的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯,得到中间体;

在一些实施例中,降冰片烯包括5-降冰片烯-2-醇、5-降冰片烯-2-甲醇和5-降冰片烯-2,2-二甲醇中的至少一种。含双键的所述硅烷偶联剂包括甲基乙基二甲氧基硅烷和乙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0023] 在一些实施例中,把含双键的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯,得到中间体包括:

S1.1.把所述降冰片烯分散于溶剂,后与含双键的所述硅烷偶联剂进行混合,得到混合物;

S1.2.把所述混合物和碱催化剂进行混合反应,得到中间体。

[0024] 在一些实施例中,混合反应的pH值为8-9。

[0025] 具体而言,本实施例中,在三口烧瓶中加入降冰片烯、二氯甲烷,超声分散后加入配置好的硅烷偶联剂的水溶液,然后滴加碱催化剂将溶液的pH调节至8-9。最后将混合溶液以一定搅拌速度下反应,得到中间体。

[0026] S2.把所述中间体和烷基硫醇进行反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯;

在一些实施例中,把所述中间体和烷基硫醇进行反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯包括:

把中间体、烷基硫醇和引发剂进行回流反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯。

[0027] 具体而言,本实施例中,向中间体中加入改性剂和引发剂,在一定温度下回流搅拌反应,反应结束后待反应体系冷却至室温,将混合物倒入蒸馏水中、用乙醚萃取、干燥得到改性降冰片烯。

[0028] S3.对所述改性降冰片烯进行开环易位聚合和氢化,得到环烯烃共聚物。

[0029] 在一些实施例中,对所述改性降冰片烯进行开环易位聚合和氢化,得到环烯烃共聚物包括:

S3.1.把降冰片烯衍生物和所述改性降冰片烯混合于溶剂,后加入链转移剂和催化剂进行开环易位聚合反应,得到未氢化聚合物;

具体而言,本实施例中,聚合反应在手套箱中进行,在三口烧瓶中加入降冰片烯衍生物、改性降冰片烯和二氯甲烷,待其混合搅拌均匀后,依次加入1-己烯和配置好的Grubbs三代催化剂的二氯甲烷溶液,在室温下反应,反应结束后将混合物缓慢倒入快速搅拌的大量甲醇中,经过滤、洗涤、烘干得到未氢化聚合物。其中,Grubbs三代催化剂的二氯甲烷溶液中Grubbs催化剂与二氯甲烷的质量比为1:1000,Grubbs三代催化剂与单体(即降冰片烯衍生物)的质量比为1:500-1:200。

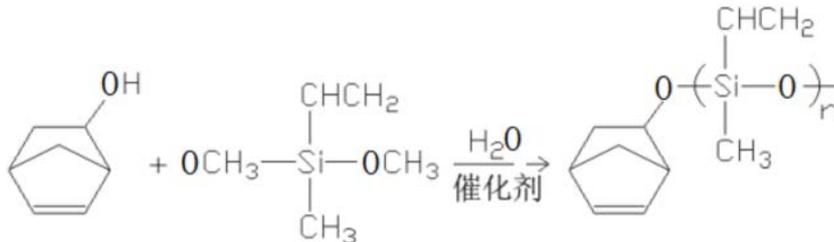
[0030] S3.2.对所述聚合物进行氢化,得到环烯烃共聚物。

[0031] 在一些实施例中,催化剂包括Grubbs三代催化剂溶液,所述Grubbs三代催化剂溶液中Grubbs三代催化剂的质量占比为1:(900-1100);所述Grubbs三代催化剂溶液中Grubbs三代催化剂和所述降冰片烯衍生物的质量比为1:(200-500)。

[0032] 具体而言,本实施例中,把未氢化聚合物、对甲苯磺酰肼、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入到三口烧瓶中,抽真空通氮气,使体系中保持氮气氛围,然后加入三正丙胺和无水甲苯,搅拌均匀后将温度升至一定温度回流反应,待混合溶液冷却至室温,然后将其缓慢滴加到快速搅拌的乙醇中,产物用热甲苯溶解再用乙醇析出反复清洗3次,经干燥得到目标产物(即环烯烃共聚物)。

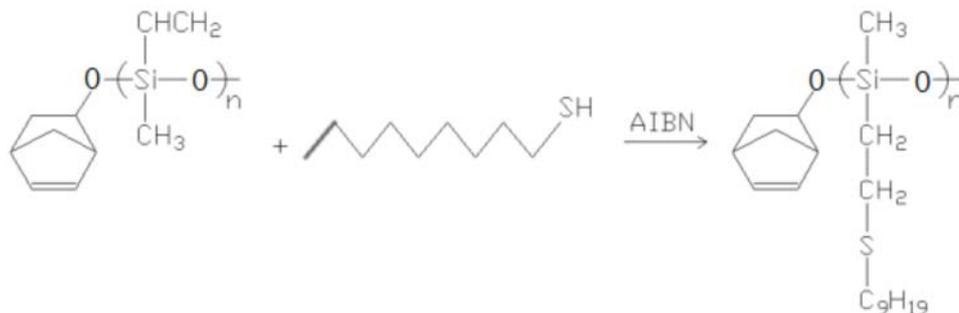
[0033] 以下以5-降冰片烯-2-醇进行具体说明:

S1.把含双键的硅烷偶联剂接枝到降冰片烯,得到中间体,反应过程如下所示:



其中,n选自任意正整数。

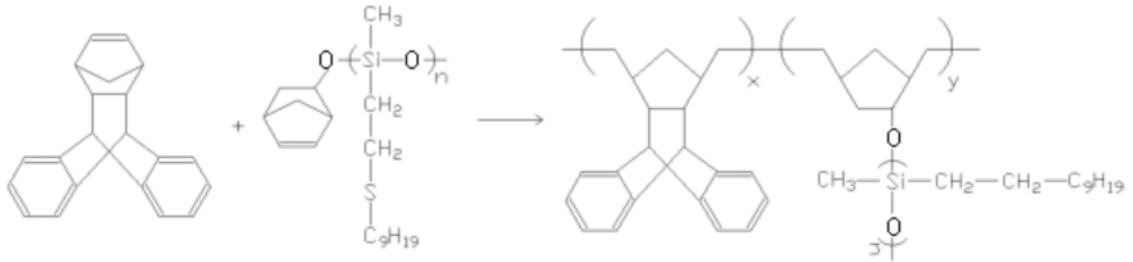
[0034] S2.把所述中间体和烷基硫醇进行反应,以把所述烷基硫醇引入所述中间体,得到改性降冰片烯,反应过程如下所示:



其中,n选自任意正整数。

[0035] S3.对所述改性降冰片烯进行开环易位聚合和氢化,得到环烯烃共聚物,反应过程

如下所示：

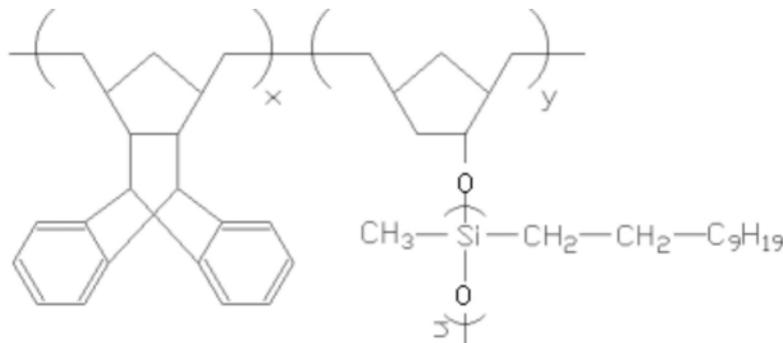


其中， x 、 y 和 n 分别独立的选自任意正整数。

[0036] 基于一个总的发明构思，本申请实施例还提供了一种疏水高韧性的环烯烃共聚物，所述环烯烃共聚物采用如上提供的疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法制得。

[0037] 该环烯烃共聚物是基于上述方法来实现制备的，该方法的具体步骤可参照上述实施例，由于该环烯烃共聚物采用了上述实施例的部分或全部技术方案，因此至少具有上述实施例的技术方案所带来的所有有益效果，在此不再一一赘述。

[0038] 在一些实施例中，环烯烃共聚物的化学式为：



其中， x 、 y 和 n 分别独立的选自任意正整数。

[0039] 下面结合具体的实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照国家标准测定。若没有相应的国家标准，则按照通用的国际标准、常规条件、或按照制造厂商所建议的条件进行。

[0040] 实施例1

一种疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法，方法包括：

(1) 改性降冰片烯的制备方法

在三口烧瓶中加入5g的5-降冰片烯-2-醇、80g的二氯甲烷，超声分散30min后加入配置好的11g乙烯基三甲氧基硅烷的水溶液（乙烯基三甲氧基硅烷和水的质量比为1:10），然后滴加四甲基氢氧化铵五水合物将溶液的pH调节至8-9。最后将混合溶液以450rpm的搅拌速度下反应2h。反应结束后加入0.5g的1-壬硫醇和0.1g的偶氮二异丁腈（AIBN），在60℃条件下回流搅拌反应10h，反应结束后待反应体系冷却至室温，将混合物倒入蒸馏水中、用乙醚萃取、干燥得到改性降冰片烯。

[0041] (2) 环烯烃共聚物的制备方法

聚合反应在手套箱中进行，在三口烧瓶中加入12g的降冰片烯衍生物、8g的改性降冰片烯和200g的二氯甲烷，待其混合搅拌均匀后，依次加入0.2g的1-己烯和配置好的5g的Grubbs三代催化剂的二氯甲烷溶液，在室温下反应2h，反应结束后将混合物缓慢倒入快速

搅拌的大量甲醇中,经过滤、洗涤、烘干得到未氢化的聚合物;然后5g的未氢化的聚合物、16g的对甲苯磺酰肼、6mg的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入到三口烧瓶中,抽真空通氮气,使体系中保持氮气氛围,然后加入20g的三正丙胺和120g的无水甲苯,搅拌均匀后将温度升至120℃,回流反应16h后,待混合溶液冷却至室温,然后将其缓慢滴加到快速搅拌的乙醇中,产物用热甲苯溶解再用乙醇析出反复清洗3次,经干燥得到目标产物,最后通过流延成膜制得测试的样品。

[0042] 实施例2

一种疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,方法包括:

(1) 改性降冰片烯的制备方法

在三口烧瓶中加入5g的5-降冰片烯-2-甲醇和100g的二氯甲烷,超声分散30min后加入配置好的22g甲基乙烯基二甲氧基硅烷的水溶液(甲基乙烯基二甲氧基硅烷和水的质量比为1:10),然后滴加四甲基氢氧化铵五水合物将溶液的pH调节至8-9。最后将混合溶液以300rpm的搅拌速度下反应4h。反应结束后加入0.5g的1-壬硫醇和0.3g的偶氮二异丁腈(AIBN),在80℃条件下回流搅拌反应10h,反应结束后待反应体系冷却至室温,将混合物倒入蒸馏水中、用乙醚萃取、干燥得到改性降冰片烯。

[0043] (2) 环烯烃共聚物的制备方法

聚合反应在手套箱中进行,在三口烧瓶中加入10g的降冰片烯衍生物、10g的改性降冰片烯和150g的二氯甲烷,待其混合搅拌均匀后,依次加入0.2g的1-己烯和配置好的10g的Grubbs三代催化剂的二氯甲烷溶液,在室温下反应2h,反应结束后将混合物缓慢倒入快速搅拌的大量甲醇中,经过滤、洗涤、烘干得到未氢化的聚合物;然后5g的未氢化的聚合物、16g的对甲苯磺酰肼、6mg的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入到三口烧瓶中,抽真空通氮气,使体系中保持氮气氛围,然后加入20g的三正丙胺和120g的无水甲苯,搅拌均匀后将温度升至120℃,回流反应16h后,待混合溶液冷却至室温,然后将其缓慢滴加到快速搅拌的乙醇中,产物用热甲苯溶解再用乙醇析出反复清洗3次,经干燥得到目标产物。

[0044] 实施例3

一种疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,方法包括:

(1) 改性降冰片烯的制备方法

在三口烧瓶中加入10g的5-降冰片烯-2,2-二甲醇和100g的二氯甲烷,超声分散30min后加入配置好的22g乙烯基三甲氧基硅烷的水溶液(乙烯基三甲氧基硅烷和水的质量比为1:10),然后滴加四甲基氢氧化铵五水合物将溶液的pH调节至8-9。最后将混合溶液以300rpm的搅拌速度下反应6h。反应结束后加入1g的N-十八烷基硫醇和0.5g的偶氮二异丁腈(AIBN),在60℃条件下回流搅拌反应10h,反应结束后待反应体系冷却至室温,将混合物倒入蒸馏水中、用乙醚萃取、干燥得到改性降冰片烯。

[0045] (2) 环烯烃共聚物的制备方法

聚合反应在手套箱中进行,在三口烧瓶中加入8g的降冰片烯衍生物、12g的改性降冰片烯和100g的二氯甲烷,待其混合搅拌均匀后,依次加入0.2g的1-己烯和配置好的10g的Grubbs三代催化剂的二氯甲烷溶液,在室温下反应2h,反应结束后将混合物缓慢倒入快速搅拌的大量甲醇中,经过滤、洗涤、烘干得到未氢化的聚合物;然后5g的未氢化的聚合物、16g的对甲苯磺酰肼、6mg的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入到三口烧瓶中,抽真空通氮气,

使体系中保持氮气氛围,然后加入20g的三正丙胺和120g的无水甲苯,搅拌均匀后将温度升至120℃,回流反应16h后,待混合溶液冷却至室温,然后将其缓慢滴加到快速搅拌的乙醇中,产物用热甲苯溶解再用乙醇析出反复清洗3次,经干燥得到目标产物。

[0046] 实施例4

一种疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,方法包括:

(1) 改性降冰片烯的制备方法

在三口烧瓶中加入10g的5-降冰片烯-2,2-二甲醇和120g的二氯甲烷,超声分散30min后加入配置好的32g甲基乙烯基二甲氧基硅烷的水溶液(甲基乙烯基二甲氧基硅烷和水的质量比为1:10),然后滴加四甲基氢氧化铵五水合物将溶液的pH调节至8-9。最后将混合溶液以450rpm的搅拌速度下反应6h。反应结束后加入1g的正十二烷基硫醇和0.3g的偶氮二异丁腈(AIBN),在80℃条件下回流搅拌反应10h,反应结束后待反应体系冷却至室温,将混合物倒入蒸馏水中、用乙醚萃取、干燥得到改性降冰片烯。

[0047] (2) 环烯烃共聚物的制备方法

聚合反应在手套箱中进行,在三口烧瓶中加入6g的降冰片烯衍生物、14g的改性降冰片烯和150g的二氯甲烷,待其混合搅拌均匀后,依次加入0.2g的1-己烯和配置好的5g的Grubbs三代催化剂的二氯甲烷溶液,在室温下反应2h,反应结束后将混合物缓慢倒入快速搅拌的大量甲醇中,经过滤、洗涤、烘干得到未氢化的聚合物;然后5g的未氢化的聚合物、16g的对甲苯磺酰肼、6mg的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入到三口烧瓶中,抽真空通氮气,使体系中保持氮气氛围,然后加入20g的三正丙胺和120g的无水甲苯,搅拌均匀后将温度升至120℃,回流反应16h后,待混合溶液冷却至室温,然后将其缓慢滴加到快速搅拌的乙醇中,产物用热甲苯溶解再用乙醇析出反复清洗3次,经干燥得到目标产物。

[0048] 实施例5

一种疏水高韧性的环烯烃共聚物的制备方法,方法包括:

(1) 改性降冰片烯的制备方法

在三口烧瓶中加入8g的5-降冰片烯-2-甲醇和120g的二氯甲烷,超声分散30min后加入配置好的33g乙烯基三甲氧基硅烷的水溶液(乙烯基三甲氧基硅烷和水的质量比为1:10),然后滴加四甲基氢氧化铵五水合物将溶液的pH调节至8-9。最后将混合溶液以300rpm的搅拌速度下反应6h。反应结束后加入0.5g的正十二烷基硫醇和0.5g的偶氮二异丁腈(AIBN),在80℃条件下回流搅拌反应10h,反应结束后待反应体系冷却至室温,将混合物倒入蒸馏水中、用乙醚萃取、干燥得到改性降冰片烯。

[0049] (2) 环烯烃共聚物的制备方法

聚合反应在手套箱中进行,在三口烧瓶中加入6g的降冰片烯衍生物、14g的改性降冰片烯和100g的二氯甲烷,待其混合搅拌均匀后,依次加入0.2g的1-己烯和配置好的5g的Grubbs三代催化剂的二氯甲烷溶液,在室温下反应2h,反应结束后将混合物缓慢倒入快速搅拌的大量甲醇中,经过滤、洗涤、烘干得到未氢化的聚合物;然后5g的未氢化的聚合物、16g的对甲苯磺酰肼、6mg的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入到三口烧瓶中,抽真空通氮气,使体系中保持氮气氛围,然后加入20g的三正丙胺和120g的无水甲苯,搅拌均匀后将温度升至120℃,回流反应16h后,待混合溶液冷却至室温,然后将其缓慢滴加到快速搅拌的乙醇中,产物用热甲苯溶解再用乙醇析出反复清洗3次,经干燥得到目标产物。

[0050] 对比例1
市场购得COC。

[0051] 对实施例1至5和对比例1提供的环烯烃共聚物进行性能测试,结果如下表所示:

	对比例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
接触角/°	85~90	102.3	107.6	114.5	121.8	118.7
拉伸强度/MPa	58	58.8	59.3	60.8	62.4	61.2
断裂伸长率/%	2.4	10.5	12.3	14.7	18.1	15.6

由上表可得,采用本申请实施例提供的方法制备的环烯烃共聚物较好的疏水性能,且具有较好的韧性。

[0052] 本申请的各种实施例可以以一个范围的形式存在;应当理解,以一范围形式的描述仅仅是因为方便及简洁,不应理解为对本申请范围的硬性限制;因此,应当认为所述的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。例如,应当认为从1到6的范围描述已经具体公开子范围,例如从1到3,从1到4,从1到5,从2到4,从2到6,从3到6等,以及所述范围内的单一数字,例如1、2、3、4、5及6,此不管范围为何皆适用。另外,每当在本文中指出数值范围,是指包括所指范围内的任何引用的数字(分数或整数)。

[0053] 在本申请中,在未作相反说明的情况下,使用的方位词如“上”和“下”具体为附图中的图面方向。另外,在本申请说明书的描述中,术语“包括”“包含”等是指“包括但不限于”。在本文中,诸如“第一”和“第二”等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。在本文中,“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B的情况。其中A,B可以是单数或者复数。在本文中,“至少一个”是指一个或者多个,“多个”是指两个或两个以上。“至少一种”、“以下至少一项(个)”或其类似表达,是指的这些项中的任意组合,包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如,“a,b,或c中的至少一项(个)”,或,“a,b,和c中的至少一项(个)”,均可以表示:a, b, c, a-b(即a和b), a-c, b-c, 或a-b-c,其中a,b,c分别可以是单个,也可以是多个。

[0054] 以上所述仅是本申请的具体实施方式,使本领域技术人员能够理解或实现本申请。对这些实施例的多种修改对本领域的技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本申请的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本申请将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所申请的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

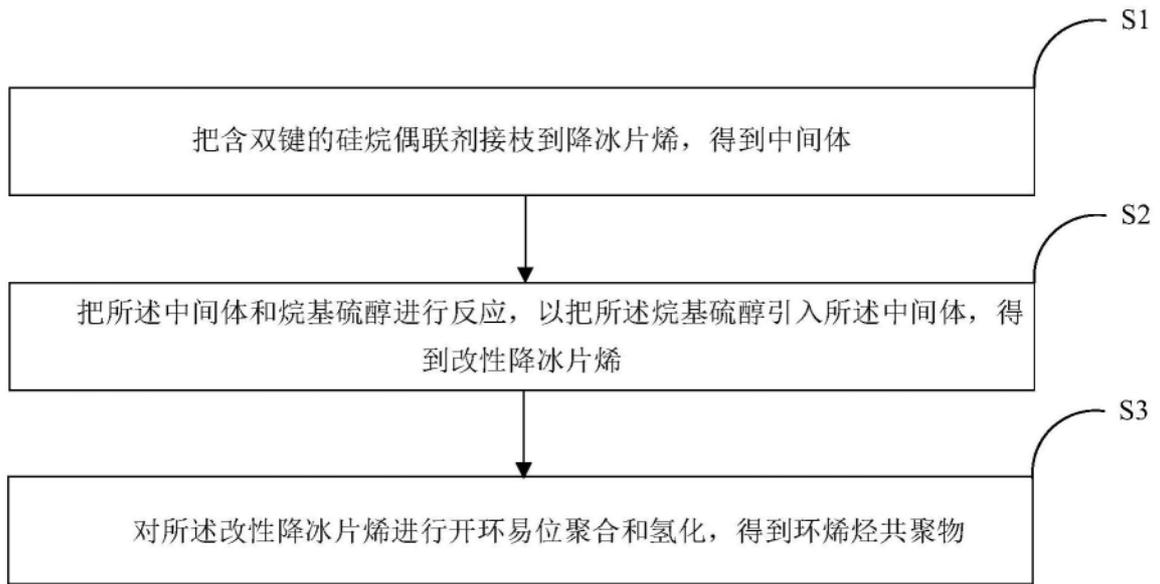


图1