

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.019

环烯烃共聚物和均聚物性能对比

郭融¹, 赵帮岭¹, 付鹏², 刘海洪², 张赛扬¹

(1. 郑州大学基础医学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 环烯烃聚合物具有高耐热性、高韧性、高透明性和高尺寸稳定性, 已成为玻璃材料的理想替代品, 并在光学和医疗领域展现出广泛的应用前景。为了揭示环烯烃聚合物化学结构与性能之间的内在联系, 为新材料的研发与定制奠定基础, 通过体视显微镜、接触角测试仪、紫外-可见分光光度计、凝胶渗透色谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、差示扫描量热仪、核磁共振波谱仪等对两种典型的环烯烃聚合物材料——环烯烃共聚物(COC)和环烯烃均聚物(COP)的性质进行了详细的对比。结果显示, COP的透光率比COC高, COP疏水性比COC的强, COC的重均分子量和数均分子量比COP的大, 分子量分布稍宽; COP的红外特征吸收峰在 920 cm^{-1} 和 815 cm^{-1} 处, COC的红外特征吸收峰在 $1\,141, 773, 715\text{ cm}^{-1}$ 处; COC和COP的初始分解温度和最大分解温度基本一致, 且表现出一个玻璃化转变温度, 没有熔融峰的出现, 这说明COC和COP都是无定形的; 核磁共振碳谱显示COC的化学位移 δ 在32~36以及46.5~50处出现特征峰, 而COP的化学位移 δ 在51~52和46处出现特征峰。

关键词: 环烯烃共聚物; 环烯烃均聚物; 光线透过率; 分子量及分布; 红外光谱; 核磁共振波谱

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0130-06

Comparative performance of cyclo olefin copolymer and cyclo olefin polymer

GUO Rong¹, ZHAO Bangling¹, FU Peng², LIU Haihong², ZHANG Saiyang¹

(1. School of Basic Medical Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Cycloolefin polymers have high heat resistance, high toughness, high transparency and high dimensional stability, making them an ideal substitute for glass materials, and show a wide range of applications in the optical and medical fields. In order to reveal the intrinsic connection between the chemical structure and properties of cyclic olefin polymers, and to lay the foundation for the development and customization of new materials, the properties of two typical cyclic olefin polymer materials, cyclic olefin copolymer (COC) and cyclic olefin polymer (COP) were compared in detail by means of stereo microscope, contact angle tester, UV-visible spectrophotometer, gel permeation chromatography, fourier transform infrared spectrometry, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and nuclear magnetic resonance spectrometry. The results show that the transmittance of COP is slightly better than that of COC. The hydrophobicity of COP is stronger than that of COC. The weight-average molecular weight and number-average molecular weight of COC are larger than that of COP, and the molecular weight distributions of COC are slightly broader than that of COP. The fourier transform infrared spectra show that the fingerprint characteristic peaks of COP are 920 cm^{-1} and 815 cm^{-1} , and the fingerprint characteristic peaks of COC are $1\,141, 773, 715\text{ cm}^{-1}$. The initial decomposition temperature and the maximum decomposition temperature of COC and COP are similar. A glass transition temperature without melting peak are showed, which indicates that COC and COP are amorphous. The ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra show the characteristic peak of COC are 32-36 and 46.5-50, while the characteristic peak of COP are 51-52 and 46.

Keywords : cyclo olefin copolymer ; cyclo olefin polymer ; light transmittance ; molecular weight and distribution ; infrared spectra ; nuclear magnetic resonance spectrum

通信作者: 张赛扬, 博士, 教授, 研究方向为肿瘤药物化学、药理学及药品包装材料

收稿日期: 2024-06-13

引用格式: 郭融, 赵帮岭, 付鹏, 等. 环烯烃共聚物和均聚物性能对比[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 130-135.

GUO Rong, ZHAO Bangling, FU Peng, et al. Comparative performance of cyclo olefin copolymer and cyclo olefin polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 130-135.

环烯烃开环易位聚合物和环烯烃配位插入共聚物是由具有环状结构的烯烃聚合得到的一类具有环状结构的非晶态的高分子材料,是一种可以逐步代替无机玻璃的新材料,具有高透明、低双折射率、低吸水、高刚性、高耐热以及耐化学药品性、耐酸碱性优良和耐擦伤性良好等特点,被广泛应用于电子、能源、精密加工、医药包装和医疗器械等领域^[1-5]。在科技部发布的《“十四五”国家重点研发计划“高端功能与智能材料”重点专项申报指南》中,高端药包材用环烯烃聚合物被列入国家关键医用防疫材料方向重点研发计划。

环烯烃共聚物(COC)由环烯烃和 α -烯烃在茂金属催化剂作用下发生共聚而成;环烯烃均聚物(COP)由环烯烃在茂金属催化剂作用下开环易位聚合(ROMP),再发生加氢反应而成^[6-10]。COC和COP的制备流程图分别如图1和图2所示^[11-15]。

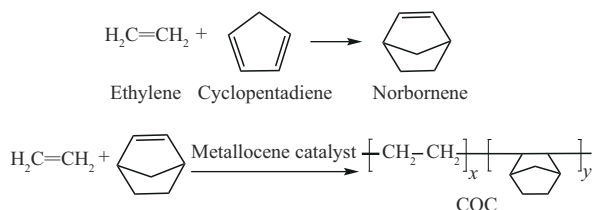


图1 COC合成路线

Fig. 1 Synthetic route of COC

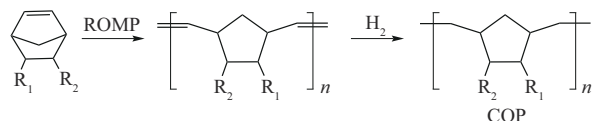


图2 COP合成路线

Fig. 2 Synthetic route of COP

目前COC和COP聚合物的产能主要掌握在日本厂商手中,主要包括日本的瑞翁公司(ZEON)、宝理塑料株式会社(TOPAS)、三井化学株式会社(APEL)等。随着环烯烃聚合物高分子材料市场需求的不断增加和国家政策的大力支持,国内的研发生产也是异军突起,比如无锡阿科力、浙江拓烯、辽宁鲁华泓锦、烟台万华化学、广州金发等公司,也有相应规模的合成反应装置投产。对COC和COP这两种材料以及注塑后产品进行准确鉴别,可为环烯烃聚合物新材料的研发与定制提供借鉴。

笔者就两种典型的医药包装产品用COC和COP材料(两种材料的性能参数见表1),使用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、接触角测试仪、凝胶渗透色谱(GPC)仪、傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪、热重

表1 COC和COP的基本性能参数

Tab. 1 Basic properties of COC and COP

Items	Test parameters	COC	COP
Specific gravity		1.02	1.01
Moisture vapor transmission rate/(g·m ⁻² ·day ⁻¹)	100 μm thin film	0.35	0.31
Water absorption rate/%	23 °C, 24 h	<0.01	<0.01
Charpy notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	23 °C	1.8	2.7
Tensile stress at break/MPa	5 mm/min	63	61
Tensile strain at break/%	5 mm/min	2.7	20
Tensile modulus/MPa	1 mm/min	2 900	2 400

(TG)分析仪、差示扫描量热(DSC)分析仪以及核磁共振波谱(NMR)仪等进行了测试及表征分析,提供了一种对COC和COP材料进行鉴别的方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

COC:6013S-04,德国TOPAS公司;

COP:ZEONEX 690R,日本ZEON公司。

1.2 主要设备及仪器

体视显微镜:3M180,深圳奥斯微光学仪器有限公司;

接触角测试仪:SDC-200S,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;

UV-Vis:SPECORD 200 PLUS,德国耶拿分析仪器有限公司;

GPC仪:1260 Infinity II,安捷伦科技(中国)有限公司;

一体式恒温电加热板:LC-DB-1DA,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

FTIR仪:ALPHA II,布鲁克(北京)科技有限公司;

TG分析仪:Q50,美国TA仪器公司;

DSC仪:DSC 8500,美国珀金埃尔默股份有限公司;

NMR仪:XLDS-15,德国IIC Dr. Kuhn GmbH & Co. KG公司。

1.3 性能测试

外观形貌表征:在体视显微镜下,放大10倍,目视对比COC和COP塑料颗粒的颜色及透明度。

UV-Vis分析:取COC和COP塑料颗粒,注塑成塑料制品,以空气为参比,使用UV-Vis检测两种材料制品的光线透过率。

水接触角分析:采用接触角测试仪,测试水滴在COC和COP材料表面上的接触角,测试水滴体

积为 2.0 μL 。

GPC分析:在 135 $^{\circ}\text{C}$ 温度下测试,以 1,2,4-三氯苯为流动相、窄分布聚苯乙烯为标样,所得 GPC 曲线用 PE 的马克霍温克系数重新校正。

FTIR 分析:称取适量 COC 和 COP 塑料颗粒放于坩埚中,置于电加热板上加热熔化,制成薄膜,然后在 FTIR 金刚石衰减全反射(ATR)模块上测定,样品在 4 000~400 cm^{-1} 范围内扫描。

TG 分析:在氮气气氛下(气体流量为 60 mL/min),以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率将样品从室温加热至 760 $^{\circ}\text{C}$ 。

DSC 分析:扫描温度范围为 50~250 $^{\circ}\text{C}$,先升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,停留 5 min 消除热历史,再降温到 50 $^{\circ}\text{C}$ 并停留 5 min,然后重新升温到 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

NMR 分析:采用氘代邻二氯苯为溶剂(化学位移 δ 为 132.22),130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下溶解成均相,测定温度 120 $^{\circ}\text{C}$,扫描累加 3 000 次,延迟时间 3~5 s,形成核磁共振碳谱(^{13}C NMR)图。

2 结果与讨论

2.1 外观对比

通过体视显微镜放大 10 倍目视观察发现,COP 塑料颗粒澄清透亮,而 COC 塑料颗粒透明度稍差,呈现出淡黄色,如图 3 所示。这主要是由于 COC 中含有长链段的乙烯结构单元。

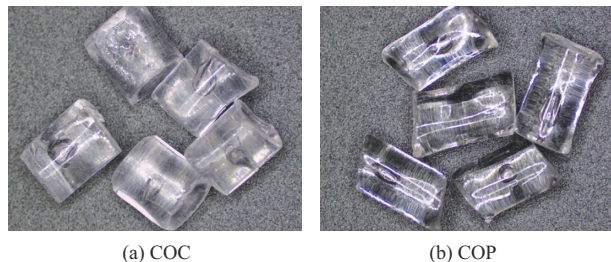


图3 COC 和 COP 塑料颗粒的外观形貌

Fig. 3 Morphology of COC and COP plastic particle

2.2 UV-Vis 光谱分析

取 COC 和 COP 塑料颗粒,按照常规的注塑生产条件,选择 1 mL 规格的预灌封注射器塑料模具,制备成相同尺寸的环烯烃聚合物预灌封注射器,并使用 UV-Vis 检测两种材质预灌封注射器的光透过率。

UV-Vis 光谱分析是一种根据物质分子在 190~800 nm 范围内的单色电磁辐射的吸收或反射特性进行分析的方法,光谱的形状取决于物质的分子结构。COC 在可见光和紫外光区域具有极高的光透

过率,并具有低双折射率和低光弹性系数,这与 COC 分子结构不含成对 π 电子、孤对电子或发色官能团有关。此外,COC 本身是非晶态结构且各向同性。COP 的化学结构不同于 COC,是降冰片烯单体的开环易位聚合物。它是非晶态,透明性良好。从图 4 可以看出,在 400~760 nm 可见光范围内,COP 的光线透过率与 COC 材料基本一致,都高于 80%。

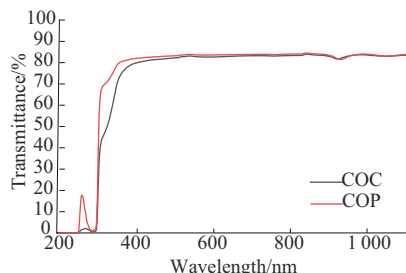


图4 COC 和 COP 的 UV-Vis 透过率图谱

Fig. 4 UV-Vis transmittance spectra of COC and COP

2.3 水接触角测试

水接触角是表征材料表面亲水性的一个重要测试方法和指标,水接触角越小,表明材料的亲水性越强,表面能越大。COC 和 COP 的水接触角测试结果如图 5 所示。从测试结果可知,COP 材料的水接触角稍大,说明 COP 材料的表面能稍大。这主要是因为 COP 由降冰片烯开环易位聚合的,结构单一,无支链,其表面极性比 COC 的大,亲水性比 COC 的差,疏水能力更强。

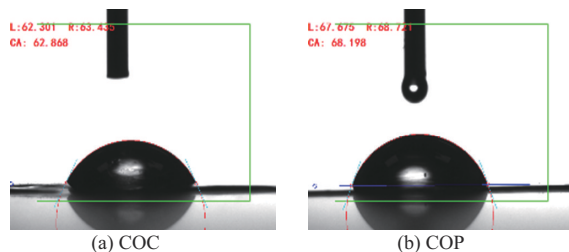


图5 COC 和 COP 水接触角图像

Fig. 5 Water contact angle images of COC and COP

2.4 GPC 分析

聚合物的分子量和分子量分布是其重要特性之一。分子量则聚合度也大,而分子量分布则表示不同聚合物分子量的相对含量。对于 COC 和 COP 的分子量及分布进行研究,可以初步判断这些材料的特性。表 2 为 COC 和 COP 分子量及分子量分布,图 6 为 COC 和 COP 的 GPC 图谱,从表 2 和图 6 看出,COC 和 COP 的 GPC 图谱上表现为单峰,说明共聚合反应发生在单一活性中心上。茂金属催化

聚合的COC和COP是一种高立构规整性聚合物,分子量可控,具有高度均一性。COC的重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)及聚合指数(PDI)比COP的大,分子量分布稍宽,所以COC的注塑生产加工难度比COP稍大。

表2 COC和COP分子量及分子量分布

Tab. 2 COC and COP molecular weight and molecular weight distribution

Sample	M_w	M_n	PDI
COC	4.73×10^3	2.87×10^3	1.65
COP	1.84×10^3	2.73×10^3	1.48

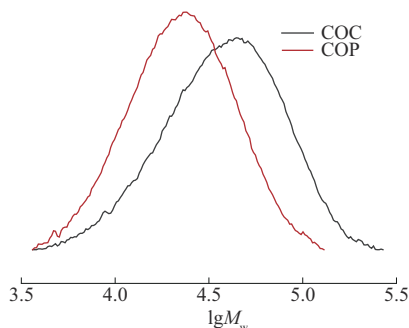


图6 COC和COP的GPC图谱

Fig. 6 GPC curves of COC and COP

2.5 FTIR 分析

药品包装容器中的分子化合物在受到红外辐射照射后,分子会产生振动和转动,使其从较低能级跃迁到较高能级,从而实现对特定频率的红外辐射的选择性吸收,形成特征的FTIR图谱。FTIR图谱被广泛应用于识别物质和分析药品包装容器的化学结构,能够有效帮助确定高分子化合物中各种官能团的信息,对材料组成的确认具有重要意义。通过熔融方法制备样品,采用FTIR-ATR对COC和COP两种塑料颗粒的FTIR图谱进行分析,图7为COC和COP的FTIR对比图谱。

从图7看出,降冰片烯加成型聚合物的特征吸

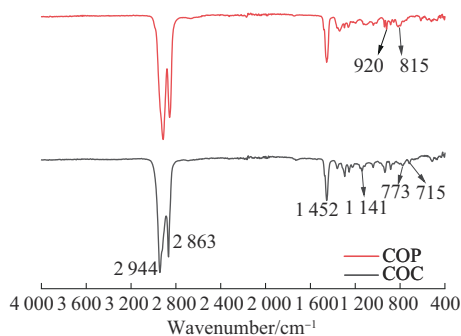


图7 COC和COP的FTIR图谱

Fig. 7 FTIR spectra COC and COP

收峰主要在 $1\,000\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,其中亚甲基的C—H剪式振动吸收峰和次亚甲基C—H强伸缩振动吸收峰在 $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 处和 $2\,863\text{ cm}^{-1}$ 处,亚甲基的特征吸收峰在 $2\,944\text{ cm}^{-1}$ 处。开环易位聚合COP的面外摇摆振动指纹特征吸收峰在 920 cm^{-1} 和 815 cm^{-1} 处,COP是通过降冰片烯的开环易位聚合,然后进行双键氢化而合成的,分子结构上无 $-\text{CH}_2$ 基团。降冰片烯和乙烯共聚物COC的分子链上有一 $-\text{CH}_2$ 基团,出现了指纹特征峰,位于 $1\,141, 773, 715\text{ cm}^{-1}$ 。

2.6 热稳定性研究

TG和DSC分析是研究聚合物热稳定性的重要工具。可利用DSC研究从聚合物的玻璃态转变为高弹态的过程中伴随的比热容变化。在DSC曲线上,这一过程通常表现为基线高度的变化,而曲线的拐点通常对应着聚合物的玻璃化转变温度(T_g)。 T_g 是衡量聚合物使用性能的重要指标之一。COC分子链上含有较大体积的环状脂肪结构,这限制了COC分子主链的自由移动,因而表现出较高的 T_g 。由于COC化学结构不含双键、极性键和不饱和键,因而具有出色的耐热性和抗氧化性。表3为COC和COP的热分解温度,图8为COC和COP的TG和DTG曲线,图9为COC和COP的DSC曲线,从表3、图8和图9来看,COC和COP的初始分解温度 $T_{d,5\%}$ 和最大分解温度 $T_{d,max}$ 基本一致, $T_{d,5\%}$ 都较高,在 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,显示良好的热稳定性;COC的 T_g 为 $142\text{ }^\circ\text{C}$,COP的 T_g 为 $136\text{ }^\circ\text{C}$ 。在DSC曲线上,COC和COP仅表现出一个 $T_{d,5\%}$,而没有熔融峰的出现,说明COC和COP都无定形,链结构都非常规整。

表3 COC和COP的热分解温度

Tab. 3 COC and COP pyrolysis temperature

Sample	$T_{d,5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{d,max}/^\circ\text{C}$
COC	453	484
COP	446	485

2.7 NMR 分析

NMR是研究高分子化学结构的有力工具。该方法利用具有核磁矩的原子核作为磁性探针来探测分子内部局部磁场的情况。这些局部磁场的大小以及随着各种因素的变化都反映了分子的内部结构和分子之间的排列情况。由一个或多个单体聚合而成高分子的物理化学性能与它们的序列分布密切相关。COC微观结构主要包括孤立的降冰片烯结构单元,降冰片烯单元中含有两个以上的乙

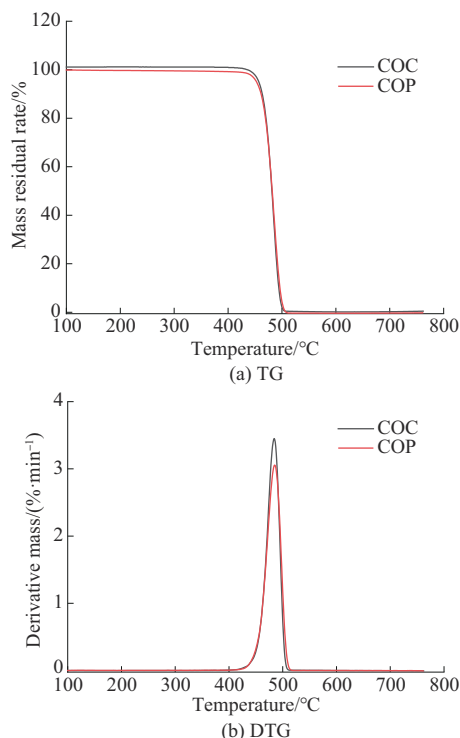


图8 COC和COP的TG和DTG曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of COC and COP

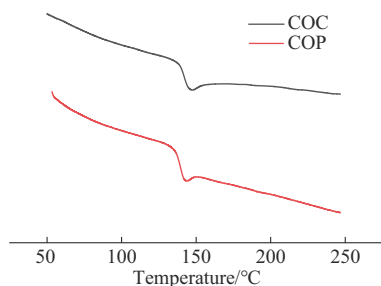
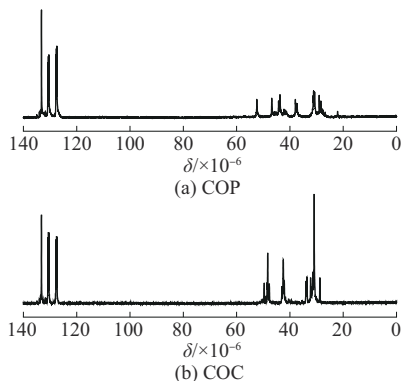


图9 COC和COP的DSC曲线

Fig. 9 DSC curves of COC and COP

烯单元以及交替单体排列的序列结构;而COP的微观结构仅包含降冰片烯结构单元。图10为COC和COP的 ^{13}C NMR图谱。由图10可以发现在COC的

图10 COC和COP的 ^{13}C NMR图谱Fig. 10 ^{13}C NMR spectra of COC and COP

NMR谱图上,化学位移 δ 在32~36以及46.5~50的范围内出现明显的峰,显示具有典型的COC结构特征;而COP样品则没有这些特征峰,化学位移 δ 在51~52和46等多处则出现明显的具有COP结构的特征峰。通过分析这些典型的NMR特征峰,可以准确区分COC和COP材料。

3 结论

(1) COP的透明性比COC好,COP的疏水性比COC强;COC的重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 比COP的大,分子量分布稍宽;FTIR图谱显示COP的指纹特征吸收峰在 920 cm^{-1} 和 815 cm^{-1} 处,COC的指纹特征吸收峰在 $1\,411, 773, 715\text{ cm}^{-1}$ 处;从UV-Vis光谱看出,COP的透光率比COC高。

(2) COC和COP的 $T_{d,5\%}$ 和 $T_{d,max}$ 基本一致,COC的 T_g 为 $142\text{ }^\circ\text{C}$,COP的 T_g 为 $136\text{ }^\circ\text{C}$ 。在DSC曲线上,COC和COP仅表现出一个 T_g ,而没有出现熔融峰,说明COC和COP都是无定形的,链结构都非常规整。

(3) ^{13}C NMR显示COC化学位移 δ 在32~36以及46.5~50出现特征峰,COP化学位移 δ 在51~52和46出现特征峰。

参考文献

- [1] 郭世卓. 聚环烯烃材料的制备、特性及市场应用[J]. 石油化工技术与经济, 2013, 29(2): 31-35.
GUO Shizhuo. Preparation, characteristics and market application of polycyclic olefin materials[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2013, 29(2): 31-35.
- [2] 曲树璋, 王伟. 环烯烃共聚物材料应用的研究进展[J]. 石油化工, 2022, 51(4): 477-484.
QU Shuzhang, WANG Wei. Research progress on the application of cyclic olefin copolymer[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(4): 477-484.
- [3] 郭峰, 李传锋, 汪文睿, 等. 环烯烃共聚物的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(2): 60-63.
GUO Feng, LI Chuanfeng, WANG Wenrui, et al. Application of cyclic olefin copolymer[J]. Modern plastics Processing and Applications, 2016, 28(2): 60-63.
- [4] 徐蕾, 高玉李, 王科峰, 等. 环烯烃共聚物研究进展[J]. 高分子通报, 2019(1): 64-74.
XU Qiang, GAO Yuli, WANG Kefeng, et al. Research progress of cyclo-olefins copolymer[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2019(1): 64-74.
- [5] 任晓红, 王靖岱, 阳永荣, 等. 核磁共振对高分子材料结构的在线分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(1): 1-5.
REN Xiaohong, WANG Jingdai, YANG Yongrong, et al. Mobile NMR for on-line analysis of polymer materials' structure[J].

- Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(1):1–5.
- [6] 周蕾. 环烯烃共聚物制备技术的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2022, 34(4):60–63.
- ZHOU Lei. Research progress of preparation technology of cyclic olefin copolymers[J]. Modern plastics Processing and Applications, 2022, 34(4):60–63.
- [7] 于明泉, 张衡臣, 杨雪娇, 等. 环烯烃开环易位聚合物的合成[J]. 工业催化, 2024, 32(3):75–79.
- YU Mingquan, ZHANG Hengchen, YANG Xuejiao, et al. Synthesis of ring-opening metathesis polymer from cycloolefin[J]. Industrial Catalysis, 2024, 32(3):75–79.
- [8] 张怡然. 环烯烃聚合物的合成及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- ZHANG Yiran. Synthesis and properties of cyclic olefin polymers [D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [9] WERNER B P, SCHNEICH C, WINTER G. Silicone oil-free polymer syringes for the storage of therapeutic proteins[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2019, 108(3):1 148–1 160.
- [10] MASATO A, KIICHI F, UCHIYAMA S. Suppression of methionine oxidation of a pharmaceutical antibody stored in a polymer-based syringe[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2016, 105(2):623–629.
- [11] 张帆, 季琰琰, 沈荣芳, 等. 灭菌剂量下 γ 射线辐照对环烯烃共聚物的影响及机理研究[J]. 核技术, 2022, 45(3):1–8.
- ZHANG Fan, JI Zhenyan, SHEN Rongfang, et al. Effect and mechanism of γ -ray irradiation on cyclic olefin copolymer in the sterilization dose range[J]. Nuclear Techniques, 2022, 45(3):1–8.
- [12] BARAKAT H, CHODUR C A, SAUNIER J, et al. Effect of electron beam radio sterilization on cyclic olefin copolymers used as pharmaceutical storage materials[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 84:223–231.
- [13] JENKE D, CASTNER J, EGERT T, et al. Extractables characterization for five materials of construction representative of packaging systems used for parenteral and ophthalmic drug products[J]. PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology, 2013, 67(5):448–511.
- [14] BERNARD M, JUBELI E, BAKAR J, et al. Impact of simulated biological aging on physicochemical and biocompatibility properties of cyclic olefin copolymers[J]. Materials Science and Engineering C, 2019, 97:377–387.
- [15] EU B, CAIRNS A, DING G, et al. Direct visualization of protein adsorption to primary containers by gold nanoparticles[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2011, 100(5):1 663–1 670.