

烯烃聚合催化剂和聚合反应

胡友良

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心工程塑料国家重点实验室, 北京, 100080)

提要 简要叙述了传统齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂的发展和演变, 介绍了茂金属催化剂和聚烯烃工业的新发展, 并对新一代后过渡金属烯烃聚合催化剂的研究进展作了综合评述。

关键词 Ziegler-Natta 催化剂 茂金属 后过渡金属 烯烃聚合

1 传统齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂的发展和演变

从聚乙烯问世至今已整整一个世纪, 聚丙烯的开发也有了 50 年的历史。聚烯烃发展成为当今世界上占最大份额的合成树脂产品, 主要归功于其物美价廉的特性, 另一方面得益于 Ziegler 和 Natta 两位伟大的科学家发明的烯烃聚合催化剂的不断发展^[1]。

用于合成聚烯烃的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂经过几代的发展, 其性能已得到很大的提高。就拿聚丙烯来说, 50、60 年代的第一代催化剂由 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 组成, 活性只有 5kg PP/gTi , 聚合物等规组分(I.I., 不溶于沸腾的正庚烷)也只有 90(wt) %。因此, 聚合工艺中需要加入复杂的脱无规组分步骤, 费时又费力。60 年代末出现的第二代催化剂体系中引入了路易斯碱, 它具有较高的活性和立体定向性, 但是催化剂中的大部分钛盐由于没有催化活性而残留在聚合物中, 需要加上聚合物洗涤步骤, 将其清除。70 年代末和 80 年代初出现的第三代载体型催化剂是齐格勒-纳塔催化剂的巨大革新, 它基本是将 TiCl_4 负载在 MgCl_2 载体上, 以 AlR_3 为助催化剂, 再加上 1~2 个路易斯碱作给电子体。这种新的催化剂体系在聚烯烃工业上显示了许多优势, 其中之一就是它的高效率(活性 $>2400\text{kg PP/gTi}$, I.I. $>98\%$), 从而避免了一切后处理步骤。由于聚合物的颗粒形态是由催化剂的形态决定的, 因此, 80 年代中期出现的球型载体催化剂可以生产出具有固定尺寸的、粒度分布均匀的球形聚合物, 这使得人们期盼的无造粒工艺成为可能^[2]。

我国的烯烃聚合催化剂的研究工作始于 60 年代中期, 70 年代初已经形成了一支综合的研究队伍, 包括催化剂合成、烯烃聚合反应研究和聚合物的表征等。从 80 年代初开始, 我国相继引进了多套聚烯烃生产装置。聚烯烃工业的迅速发展促进了烯烃聚合催化剂的研究开发, 一批国产催化剂(例如中国科学院化学研究所的 CS 系列催化剂和中国石油化工集团公司北京化工研究院的 N 催化剂等)开始从实验室走向市场, 部分地替代了进口催化剂, 产生了很好的经济和社会效益。

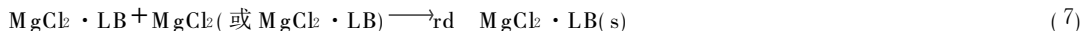
我国的科学家在烯烃聚合催化剂和聚合反应的基础研究方面也取得了很大的成绩^[3]。上述的 CS 催化剂和 N 催化剂都属于化学反应法制备的聚丙烯高效催化剂。化学活化就是先将 MgCl_2 与许多种 Lewis 碱如醇、酯和醚类等化合物形成可溶于烷烃溶剂的复合物, 再与 TiCl_4 或烷氧基氯化钛反应使 MgCl_2 从溶剂中重新析出, 与此同时部分钛化合物负载于 MgCl_2 表面上, 形成了活性钛。作者对这个化学活化过程进行了深入的研究^[3], 通过催化剂结构分析和活性测定, 揭示了结构和性能之间的关系, 并把整个化学活化过程归纳为以下几个反应式:

第一步 固体 MgCl_2 生成复合物溶液



第二步 与 TiCl_4 反应析出 MgCl_2 晶体





第三步 载钛, 形成活化钛



从反应式(4)和(7)可看出,在形成可溶性复合物时加入 Lewis 碱很重要。如果没有 Lewis 碱,析出的 MgCl_2 晶体为立方(ccp)和六方(hcp)密堆积(反应式5和6)。加入了 Lewis 碱,就得到 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{LB}$ (反应式4),析出的 MgCl_2 晶体的结构是带有旋转缺陷(rd)的结晶 $\text{rd } \text{MgCl}_2 \cdot \text{LB}(\text{s})$ (反应式7),这就是高效催化剂的最好载体。

目前在工业上使用的 MgCl_2 载体聚丙烯高效催化剂,不管其制备方法如何,基本的反应都是这样的。因此,我们总结的这些化学活化反应方程式得到国内外同行的普遍认可。

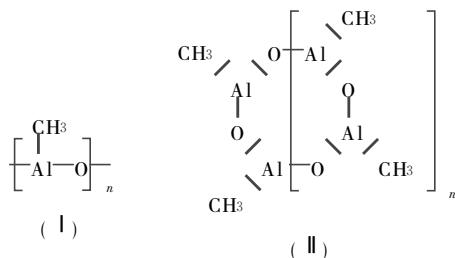
2 茂金属催化剂和聚烯烃工业的新发展

Kaminsky 和 Sinn 两位科学家于 1980 年发现的奇妙的茂金属催化剂有可能给聚烯烃工业带来真正的革命。茂金属催化剂是单中心催化剂(即所有的活性中心都是同一的),能够合成非常均一的聚合物,分子量分布 ≤ 2 ,组成分布也较窄。由于每个过渡金属离子都是活性中心,催化效率非常之高,甚至达到上亿倍。在过去十几年来,人们对茂金属催化剂的化学问题进行了广泛的研究。目前,全世界有关茂金属催化剂的专利已超过千项,聚烯烃工业化生产装置也已建成多个。事实证明茂金属催化剂有很强的生命力,它必将对 21 世纪的聚烯烃工业产生极大的影响。

2.1 助催化剂甲基铝氧烷(MAO)的发现和作用

70 年代初,Reichert 和 Breslow^[4]发现在 $\text{Cp}^*\text{TiEtCl}/\text{AlEtCl}$ 体系中加入少量的毒物的水后竟使其聚合活性剧增。其后不久,Kaminsky 等人^[5]将水加入到装有不含卤素的 $\text{Cp}^*\text{TiMe}_2/\text{AlMe}_3$ 的核磁管中,观察到在乙烯存在的情况下,这个本无活性的体系突然迅速发生聚合反应。此后,他们终于分离出导致高活性的具有神奇助催化作用的 MAO,使得茂金属催化剂成为远比传统的 Ziegler 催化剂的活性更高的新催化体系。

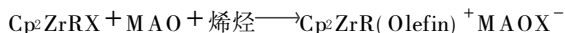
自从 1958 年第一个报道 MAO 的合成反应^[6]以来,大量的研究结果表明,MAO 是齐聚线性链(I)或二维的环形结构(II):



近来也见报道是三维的体型结构。通过冰点降低、水解反应和 IR、UV-Mass、NMR 等谱学测定及其它方法的研究表明,MAO 的结构是十分复杂的,在各种齐聚物之间存在一定的平衡。

MAO 是通过三甲基铝(TMA)在控制条件下的部分水解反应而制得的。由于 MAO 的助催化作用,茂金属催化剂对烯烃聚合具有很高的活性。除了与催化体系中的烷基铝一样起着消除聚合系统中有害杂质的“清道

夫”作用之外,MAO 的第一种功能是使卤代的茂金属化合物烷基化。借助¹³C-NMR,⁹¹Zr-NMR 和 X 射线等测定手段已有足够的证据证明阳离子化的 $\text{L}_2\text{M}(\text{CH}_3)^+$ 是烯烃聚合的活性中心^[7]。体系中存在下列的平衡反应:



为了使上述反应的平衡向右移动,往往需要体系中的 MAO 大大过量。

MAO 的另一个功能是使由氢转移反应所生成的不活泼茂金属络合物重新活化。茂金属化合物在溶液中与 MAO 结合并快速发生络合和甲基化,形成不活泼的 $\text{M}-\text{CH}_2-\text{Al}$ 络合物和甲烷。MAO 是一种很强的路易斯酸,能快速发生 α 氢转移。体系中过量的 MAO 可以同 $\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{Al}$ 反应,使其活化再生成为 $\text{Zr}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}$ ^[8]。

2.2 茂金属化合物的结构对称性和聚合物立体选择性

茂金属/MAO 催化体系经过十余年的发展,其结构变化繁多,人们可以实现具有各种微结构高分子链的立体选择聚合反应。用于烯烃聚合的茂金属化合物可按其结构对称性划分为 5 种基本类型,见表 1。

表 1 茂金属化合物的结构对称性和烯烃聚合立体选择性分析

对 称 性	催 化 剂 类 别				
	I	II	III	IV	V
L ₂ MX 络合物对称性	C _{2v}	C _s	C ₂	C _s	C _i
	有一 C ₂ 轴和含此轴的对称面	只有一个镜面, 无其他对称元素	有一个 C ₂ 轴	只有一个镜面	无任何对称
结构图示					
L ₂ MX ₂ 中金属原子的手征性	无	无	有	无	有
L ₂ MX ₂ 中 X 配体之手征性	无	无	有	有	有
L ₂ MX ₂ 中 X 原子间关系	相等	不同	同位	对映异位	非对映异位
M(单体)P ⁻ 金属原子之手性	无	无	有	有	有
M(单体)P ⁻ 金属原子之立体基因性	无	有	无	有	有
聚合物立构规整性预测	无规	无规	等规	间规	无明确规律, 有时生成半等规物
化合物示例	Cp ₂ ZrCl ₂	En(Ind) ₂ ZrCl ₂ 内消旋体	En(Ind) ₂ ZrCl ₂ 外消旋体	M _e zC(Cp) (Flu) ZrCl ₂	M _e zC(MeCp) (Flu) ZrCl ₂

从表 1 可见, 具有 C₂ 对称的茂金属化合物如 Cp₂MC_l 或 [M_eSi(Flu)₂]ZrCl₂ 均为非手性的, 因此, 由它生成的聚合物是无规的。

外消旋的 [Et(Ind)₂]ZrCl₂ 及其四氢衍生物是 C₂ 对称的, 其手性特性用作丙烯的等规聚合。最近几年相继出现大量的文章和专利, 在上述化合物的基础上进行结构的修饰, 旨在提高其聚合活性, 并使聚丙烯具有更高的等规度、分子量和熔点^[9]。[M_eSi(2-Me-4-Naph-Ind)₂]ZrCl₂ 为目前报道的性能最好的丙烯等规聚合催化剂, 其聚丙烯的分子量高达 92 万, 熔点 161℃, 等规指数 99% 以上。

Ewen 和 Razavi 在 1988 年首先提出基于 C_s 对称的丙烯间规聚合催化剂^[10] [M_ezC(Flu)(Cp)]ZrCl₂ (图 1), 这种茂金属化合物在两种对映体构型之间交替出现, 聚合物链如同鞭子般来回抽打得到间规聚丙烯。如果在茂环的 3 位引入一个甲基取代基, 则原有的 C_s 对称性改变为 C_i 对称性(图 2)。由于一个反应位的立体规整性被破坏, 造成每二级插入时成为无规, 如此就生成一种半等规(hemiisotactic) 聚合物^[11]。

最近 Coates 和 Wayrnouth 采用 2-苯基茚作为配体合成了非桥联的有旋转异构障碍的茂金属化合物(图 3)。这种具有对映体振荡的茂金属催化剂用于催化丙烯聚合, 则可得一种具有嵌段链结构的聚合物^[12]。上下两个茚环

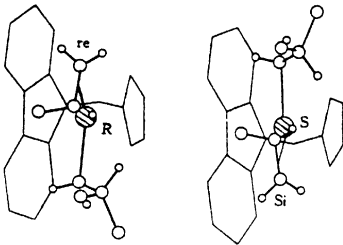


图 1 [MezC(Flu)(Cp)]ZrCl₂
催化丙烯间规聚合的图示

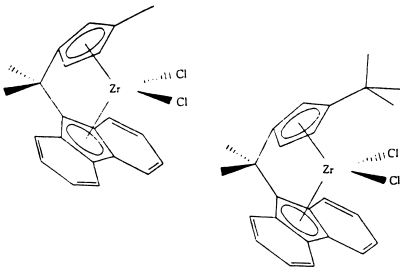


图 2 [MezC(Flu)(³MeCp)]ZrCl₂
和 [MezC(Flu)(³-BuCp)]ZrCl₂ 的结构

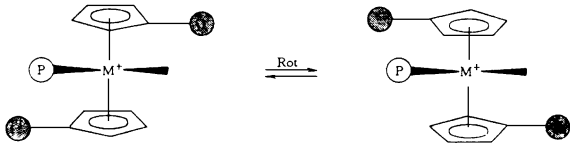


图 3 对映体振荡茂金属催化剂

上的苯基取代基在一定温度条件下产生振荡,茂金属化合物交替呈现两种对映体,得到含有等规和无规两种链段的立体嵌段,而两种链段的长度则取决于不同温度下苯环振荡的频率。

2 3 茂金属催化剂用于催化烯烃的共聚合反应

茂金属催化乙烯/ α 烯烃共聚生成 LLDPE 是相当重要的研究与应用领域。茂金属催化乙烯/ α 烯烃共聚合的特点在于其共聚单体在聚合链中的高插入率,可抽提物较之用传统的 Ziegler-Natta 催化剂合成的聚合物低得多。

Kaminsky 在 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系催化 E/P 共聚合反应中观察到共单体效应,即共聚活性明显高于乙烯和丙烯均聚的活性,且聚合活性随共聚单体组成的改变出现一个峰值(图 4)。在 $\text{E/P}=1:1$ 的情况下,聚合速率的测定值四倍于计算值。这一效应可能是由于共单体的电子影响加快了插入的速度而引起的。

Chien 和贺大为等的研究结果证明,共聚反应的 Al/Zr 摩尔比、温度、催化剂浓度及溶剂直接影响聚合活性、共聚物的分子量和组成^[13]。茂金属催化剂的配体对共聚物行为影响颇大, C_2 对称的茂金属催化剂得到无规共聚物, C_s 对称催化剂倾向于交替共聚,而 C_i 对称催化剂或为交替或为嵌段共聚^[14](表 2)。

表 2 各种茂金属/MAO 催化体系乙烯与 1-烯烃共聚合竞聚率

茂金属催化剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$	α 烯烃	r_1	r_2	r_1r_2
Cp^*ZrMe_2	20	丙烯	31	0.005	0.25
$[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	50	丙烯	6.61	0.06	0.40
$[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	25	丙烯	6.26	0.11	0.69
$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$	25	丙烯	1.3	0.20	0.26
Cp^*ZrCl_2	40	丁烯	55	0.017	0.93
Cp^*ZrCl_2	60	丁烯	65	0.013	0.85
Cp^*ZrCl_2	80	丁烯	85	0.010	0.85
$[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	50	丁烯	23.6	0.03	0.71
$[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	50	丁烯	8.5	0.07	0.59
Cp^*ZrMe_2	60	己烯	69	0.02	1.38
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	60	己烯	25	0.016	0.40

Karol 和 Kao 将配体的影响总结为如下规律^[15]:茂环上引入给电子单取代基可提高活性和共聚能力,多取代或位阻基团则相反(表 3)。另外,在茂环之间引入桥联基团成柄形茂金属催化剂有较好的共聚能力(表 4)。

表 3 茂环上的取代基对共聚活性和 1-己烯插入率的影响

取代基	相 对 值	
	活性	1-己烯插入率
$-\text{CH}_3$	2.08	1.39
$-\text{Bu}$	1.52	0.84
$-\text{H}$	1.00	1.00
$-(\text{CH}_3)_3$	0.50	0.14
茚基	0.86	0.97

表 4 柄形双茚基茂锆催化剂中桥联基团对共聚活性和 1-己烯插入率的影响

桥联基团	环上取代基	相 对 值	
		活性	己烯插入率
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-$	2.33	5.10
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	$-$	1.01	4.75
$-$	$-$	1.00	1.00
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	2- CH_3	0.63	3.61
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	2- CH_3	0.52	3.42

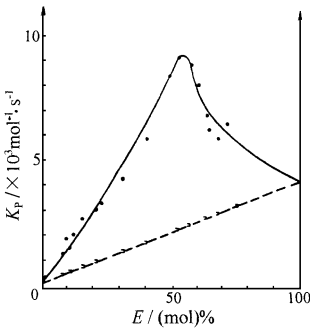


图 4 乙丙共聚合反应的速率常数 K_p 与液相中乙烯浓度

我国的茂金属催化剂的研究始于 90 年代初期,现已取得了很大的进展。鉴于有作者对这方面的研究和开发作专门论述,本文就不再赘述了。

3 新一代后过渡金属烯烃聚合催化剂的研究进展

最近这一、二年才发展起来的后过渡金属烯烃聚合催化剂与过去几年中迅速发展的茂金属催化剂一样属于单一活性中心的催化体系。其催化性能在许多方面可与茂金属相比甚至更高,并保持了茂金属类催化剂生成的聚合物分子量分布窄、聚合物结构可控、可对聚合物进行分子剪裁等特点。除此之外,它还有很多茂金属催化剂没有的突出特点,如催化剂比较稳定,助催化剂 MAO 用量少甚至可以不用(导致成本低廉),亲氧性弱,能用于极性单体与烯烃的共聚(生成性能优异的功能化聚烯烃材料),这些都是以前任何催化剂都很难达到的。

新一代后过渡金属催化剂主要包括双亚胺 Ni(II) 和 Pd(II),以及在此基础上由 Brookhart 和 Gibson 各自独立开发出的新型 Fe 和 Co 的烯烃聚合催化剂^[15~18]。图 5 表示的是具有双亚胺配体的 Ni(II)、Pd(II) 催化剂。

图中二甲基 Pd(II) 和 Ni(II) 配合物与 $\text{H}(\text{OEt})_2^+ \text{BAR}_4^-$ 作用形成乙醚加合物 (3) 和 (4), Pd 的乙醚加合物 (3) 使乙烯、丙烯或 1-己烯均聚得到无规的高分子量聚合物。Ni(II) 催化剂 (4) 可以合成出从高密度聚乙烯到以甲基为主的中等支化度聚乙烯,而且支化度受温度、乙烯压力和催化剂结构的影响。Ni(II) 催化剂的催化活性较高,与茂金属催化剂相当,在 25°C 使

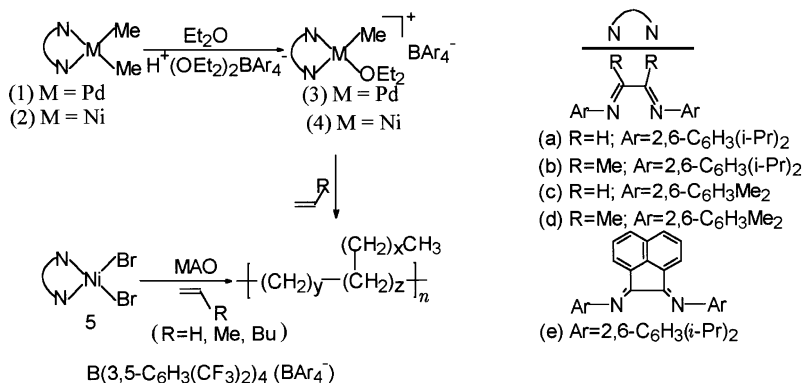


图 5 Ni(II) 和 Pd(II) 催化烯烃聚合反应

Brookhart 等首次报道了使用后过渡金属催化剂能够使乙烯和丙烯与含极性基团的乙烯基单体共聚,得到高分子量的聚合物^[19~21](图 6)。

通过共聚,丙烯酸酯单元均匀分布在共聚物中,呈单峰分布。与该催化剂所得到的乙烯均聚物一样,乙烯-丙烯酸酯共聚物也是无规的和高支化的,支化度大约为 100 支链/1000C,酯基主要分布在支链端。

在 α-双亚胺 Ni(II) 和 Pd(II) 催化剂的基础上,Du Pont 公司支持下的美国化学家 Brookhart 和 BP 公司支持下的英国化学家 Gibson 各自独立发现了一类新型铁和钴烯烃聚合催化剂(图 7)。

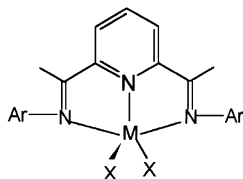
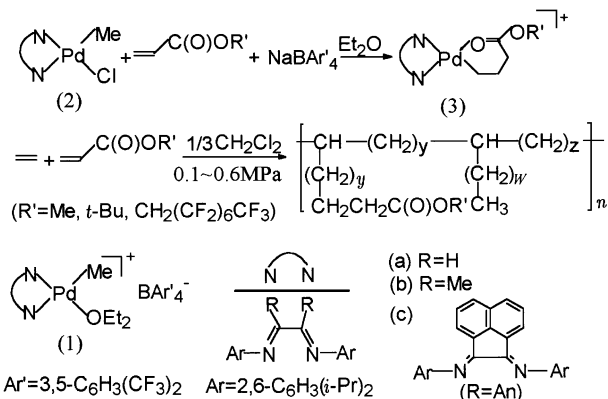


图 7 铁和钴催化剂的结构式

图 6 乙烯与极性基单体共聚反应

这类催化剂对乙烯聚合具有相当高的活性,与茂金属的活性相当,甚至更高。铁和钴催化剂的合成较为简单,因此催化剂价格低廉。原料为 2-二叔丁基苯胺,2,6-二异丙基苯胺,2,6-二甲基苯胺等苯胺类化合物和 2,6-二乙酰吡啶。配体是由苯胺类化合物与 2,6-二乙酰吡啶通过席夫碱缩合反应制得的。催化剂的合成是将上述合成的配体加入到适当的含水或无水金属盐,如 FeCl_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 中反应,即可合成所需的催化剂(图 8)。

这类催化剂都具有顺磁性。 1_a 配合物具有含 Fe 原子、两个 Cl 原子、和吡啶 N 原子组成的 C_s 对称面(图 9)。

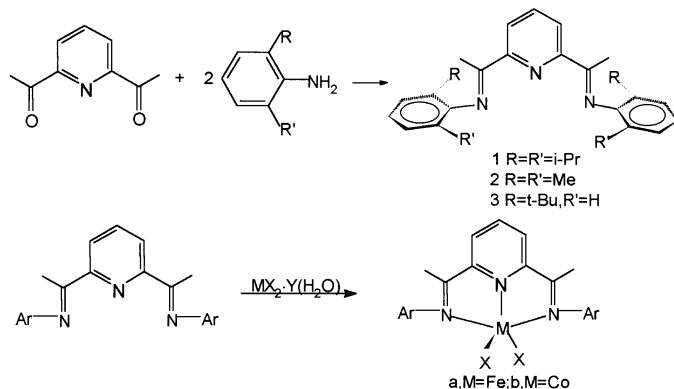


图 8 铁和钴催化剂的合成路线

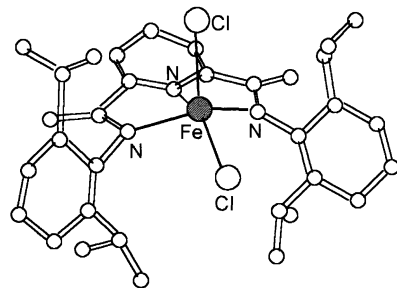


图 9 铁催化剂的结构

中心 Fe 原子结构是变形四面体,一个 Cl 原子位于顶点,另一个处于底面与其它三个 N 原子共平面。两个 Fe—Cl 以及 Fe—N(亚胺)与 Fe—N(吡啶)键的长度各不相同。另外,亚胺 $\text{C}=\text{N}$ 双键电子没有发生明显离域与吡啶环共轭。

Brookhart 等和 Gibson 等的 Fe、Co 催化剂用来合成高分子量聚合物的关键之处在于芳环的邻位引入大的位阻取代基,这样可以大大减小链转移速率,得到高分子量的聚合物。用于乙烯聚合时催化剂的活性相当高,而且寿命比较长。这类新型催化剂乙烯聚合的主要特点有以下几个方面。

第一、乙烯在这类催化剂作用下聚合得到高线性聚乙烯。聚合物分子量随配体、主催化剂和助催化剂浓度的改变而变化很大。而且随着芳香基邻位取代基的空间位阻增大,聚合物的分子量提高。一般来说,与钴催化剂相比,铁催化剂体系合成的聚合物相对分子质量更高;而叔丁基取代的铁、钴催化体系所得产物的相对分子质量则相差不多。

第二、特别是对于铁催化剂体系,增加催化剂浓度导致聚合物相对分子质量分布变宽,甚至呈双峰分布。加大催化剂用量或缩短聚合时间得到产物主要为齐聚物。

第三、对铁催化剂来说,活性随着乙烯压力增大而提高,如在 60°C , 乙烯压力分别为 1.3、2.7 和 4.0 MPa 下,催化剂的活性分别是 $1.35 \times 10^5 \text{ kg/molFe} \cdot \text{h}$ 、 $1.96 \times 10^5 \text{ kg/molFe} \cdot \text{h}$ 和 $3.3 \times 10^5 \text{ kg/molFe} \cdot \text{h}$ 。相比之下,钴催化体系的活性受乙烯浓度的影响很小。

第四、这类催化剂的热稳定性高。 90°C 和 130°C 下,催化活性仍保持不变。

与茂金属催化剂相比,后过渡金属催化剂,尤其是 Fe 和 Co 催化剂(图 8)合成相对简单,产率也较高,该催化剂成本远低于茂金属催化剂,而且在聚合时助催化剂的用量也比较低,一般与负载的茂金属催化剂相当。这样在工业化时,催化剂的费用将大大下降,有利于降低生产成本。这类新型催化剂在聚合方面的特点有利于生产牌号多样的聚烯烃产品,即从高线性高密度聚乙烯到宽峰甚至双峰分布的聚乙烯、 α -烯烃齐聚物、乙烯与极性单体共聚物以及烯烃嵌段共聚物等等。可以预期,在不久的将来后过渡金属催化剂将与传统 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂一起推动聚烯烃工业的发展。

4 参考文献

- 1 J. 布尔著: 齐格勒-纳塔催化剂和聚合. 孙伯庆等译. 北京: 化学工业出版社, 1986, 19
- 2 胡友良, 谢光华, 贺大为. 聚合. 见: 洪定一主编. 塑料工业手册. 聚烯烃. 北京: 化学工业出版社, 1999, 21

- 3 Hu Y L, Chien J C W · J Polym Sci, A 1988, 26; 2003
- 4 Reichert K H, Meyer K R · Makromol Chem, 1973, 169; 163
- 5 Sinn H, Kaminsky W · Adv Organomet Chem, 1980, 18; 99
- 6 Andrianov K A, Zhadanov A A · J Polym Sci, 1958, 30; 513
- 7 Eisch J J, Pombrick S I, Zheng G X · Organometallics, 1993, 12; 3856
- 8 Kaminsky W · Macromol Symp, 1995, 97; 79
- 9 Kaminsky W et al · Angew Chem, 1985, 97; 507
- 10 Ewen J A, et al · J Am Chem Soc, 1988, 110; 6255
- 11 Farina M, Disilvestro G, Sozzani P · Macromolecules, 1993, 26; 946
- 12 Coates G W, Waymouth R M · Science, 1995, 267; 217
- 13 Chien J C W, He D · J Polym Sci, A 1991, 29; 1595
- 14 Herfert N, Fink G · Makromol Chem, 1994, 18; 97
- 15 Barnhart R W, Bazan G C · J Am Chem Soc, 1998, 120; 1082
- 16 Rogers J S, Bazan G C, Sperry C K · J Am Chem Soc, 1997, 119; 9305
- 17 Freemantle M · Chem Eng News, 1998, Apr, 13; 11
- 18 Johnson L K, Killian C M, Arthur S D, et al · WO, 96/23010, 1996
- 19 Johnson L K, Mecking S, Brookhart M · J Am Chem Soc, 1996, 118; 267
- 20 Rix F C, Brookhart M · J Am Chem Soc, 1995, 117; 1137
- 21 Mecking S L, Johnson K, Wang L, et al · J Am Chem Soc, 1998, 120; 888
- 22 Small B L, Brookhart M · Polym Prepr, 1998, 39(1) ; 213
- 23 Brookhart M, Small B L, Bennett A M A · J Am Chem Soc, 1998, 120; 4049
- 24 Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, et al · Chem Commun, 1998, 849

Olefin Polymerization Catalysts and Polymerization Reaction

Hu Youliang

(*State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100080)

Summary In this paper, the development and evolution of typical Ziegler-Natta catalysts, Metallocene catalysts and New-Generation Posttransition metal catalysts for olefin polymerization were reviewed.

Key words Ziegler-Natta Catalysts, Metallocene, Post-transition Metal, Olefin Polymerization