

直接共聚法制备功能化聚烯烃研究进展

陈商涛^{1,2}, 吕英莹¹, 胡友良^{1*}

(1. 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;

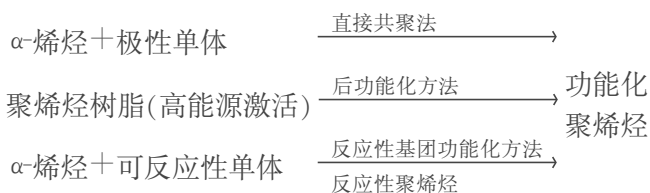
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:从催化剂研究发展的角度概述了直接配位共聚法制备功能化聚烯烃的研究现状, 重点讨论了催化剂的结构, 主催化剂和助催化剂以及催化剂和极性基团之间的相互作用对直接功能化聚合反应的影响。

关键词:功能化聚烯烃; 极性单体; 共聚; 催化剂

聚烯烃材料占整个高分子材料的三分之一, 是一种量大面广应用极其广泛的高分子材料, 对国民经济的发展起着十分重要的作用。但是, 由于聚烯烃的非极性和惰性的特点, 使其很难染色并且与其它材料的相容性差, 限制了聚烯烃材料的应用^[1]。对聚烯烃产品进行简单、有效并且实际可行的功能化改性, 可以大大改善聚烯烃的表面极性, 提高聚烯烃的印染性及与其他材料(比如极性聚合物、颜料、填料、玻璃纤维和金属等)的相容性, 将聚烯烃产品的应用扩展到一个全新的领域^[2]。

如何提高聚烯烃与其他材料的相容性和粘合力, 长期以来一直是科研工作者为之努力的研究方向之一。早在 50 年代, Natta 等就已经意识到在聚烯烃中引入功能基团的重要性^[1]。总体而言, 聚烯烃功能化有三种方法: 直接共聚法、后功能化方法和反应性基团功能化方法, 如下式所示:



直接共聚法, 是烯烃与极性单体直接发生共聚反应制备含功能基团的烯烃共聚物^[3]。后功能化方法, 是从已经制备的非极性聚烯烃出发, 通过高能源激活, 使非极性聚烯烃主链上产生自由基, 然后通过自由基引发极性单体反应, 制备侧链含功能基团或功能聚合物的聚烯烃。聚烯烃产品在后功能化反应过程中易发生降解和交联, 聚烯烃本身的优异性能受到破坏, 并且此法局限于 PE、PP 和 EPR^[4]。反应性基团功能化方法, 第一步是通过聚合反应在聚合物中引入硼、对甲基苯乙烯等链转移剂或者引入非共轭二烯烃等反应性共聚单体, 然后硼单体可以直接转换成极性基团, 也可以转换成自由基和阴离子, 通过自由基或者阴离子聚合反应有效地、有选择性地反应性基团转变为功能基团^[5]; 而非共轭二烯烃聚合后未参加反应的双键可以进行进一步化学反应制备功能化聚烯烃。Pietikäinen^[6], Santos^[7,8], Arnold 等^[9]在这方面做了大量的研究工作, 吕占霞等^[10]重点综述了反应性基团功能化方法在聚烯烃中的应用。反应性基团功能化方法的局限在于反应步骤多, 且涉及高

基金项目:国家自然科学基金(50103012); 中国科学院化学研究所分子科学中心创新基金(CMS-CX200210);

作者简介:陈商涛(1978—), 男(土家族), 湖北建始人, 中国科学院化学研究所 2001 年硕博连读生, 主要研究方向为新型聚合催化剂的合成及聚烯烃功能化研究;

* 通讯联系人

分子的反应往往不完全,功能化效率比较低。制备含功能化聚烯烃的几类方法中,以直接共聚功能化方法最为简单有效,可以通过调节各种实验条件来控制共聚物中各链段的分子量和结构组成,而且比较容易实现工业化生产^[11]。利用直接共聚方法,只要选用适当的催化剂和共聚单体,通过一步反应就能够得到所需要的功能化聚烯烃。如何选择催化剂是直接共聚功能化方法成败的关键,本文将从催化剂研究的角度评述直接共聚法制备功能化聚烯烃的研究进展。

1 Ziegler-Natta 催化剂

Ziegler-Natta 催化剂组分中的过渡金属和烷基铝都是强的 Lewis 酸,对极性基团很敏感,很容易与极性基团中的氮、氧、硫和卤素原子结合而失活。为了在聚烯烃中引入极性基团,可以通过电子效应和位阻效应来阻止极性基团与金属的络合配位,抑制催化剂的中毒^[12]。Giannini 等^[13,14]用 $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_2\text{Cl}$ 催化体系研究了含胺基、羟基的烯烃聚合,发现当共聚单体的杂原子与位阻较大的取代基相连,且助催化剂烷基铝也含有位阻较大的取代基时,共聚效果比较好,原因是位阻大的取代基屏蔽了极性原子,阻止了它与活性中心金属原子的配位,有利于烯烃双键与金属的配位,从而引发聚合。另外,他们还将极性基团上的活泼氢转化成含硅取代基团,降低了杂原子的电负性,也能引发聚合。

2 茂金属催化剂

自从 Kaminsky 和 Sinn 等^[15,16]发现甲基铝氧烷 MAO 作为烯烃配位聚合的助催化剂以来,茂金属催化剂的开发应用有了突破性的进展。不同的研究小组利用茂金属催化剂合成了各种功能化聚烯烃。Kesti 等^[17]用 $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{ZrMe}]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 催化体系制备了主链上含环己醇单元的功能化聚烯烃。Yasuda 等^[18]用 $\text{SmH}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ 催化剂,通过依次加入乙烯、甲基丙烯酸甲酯制备了聚乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物,并用单一组分双核桥连催化剂(见图 1 中 1)实现了可控的 α -烯烃与极性单体的嵌段共聚的聚合反应。他们对得到的嵌段聚合物进行了成功的染色实验,说明得到的聚合物具有优良的化学反应性能^[19,20]。图 1 中 2 表示在该催化剂上的聚合物链增长方式。从结构上看,这种桥连的双核茂稀土金属催化剂形成了一个闭合的空间,金属之间的氢桥稳定了活性中心,闭合的结构使得聚合物链只能从一个方向生长,有效地避免了金属中心与更多氧原子的结合。

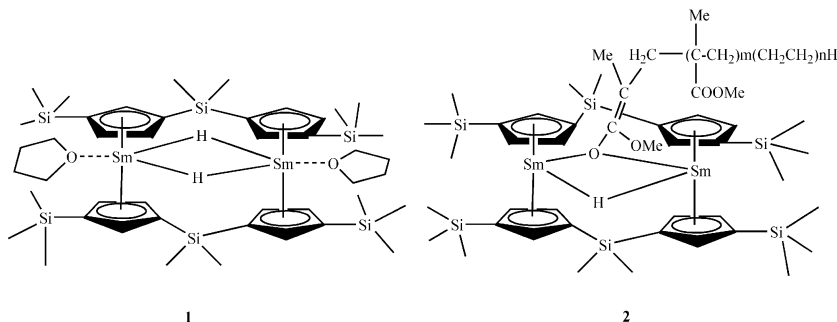


图 1 双金属桥连催化剂及其聚合链增长方式

Figure 1 Dinuclear bridged metallocene catalyst and chain propagation mode

苯酚的丙烯共聚物。极性单体羟基周围位阻比较大,同时离双键比较远,因而共聚效果比较好,所得的共聚物具有很高的热氧稳定性。由此可见,空间位阻效应有效的防止了氧原子与催化剂活性中心的结合。

Lofgren 研究小组在制备功能化聚烯烃方面做了大量的工作^[22~28]。他们用 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-MeInd}]_2\text{ZrCl}_2$ 以及 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4,5-benzolnd}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 制备了含羟基功能基团的聚烯烃。他们发现,先用 MAO 预处理共聚用的极性单体,有利于烯烃与极性单体的共聚,催化剂的催化效率和极性共聚单体的转化率依赖于极性单体的预处理时间。他们还用 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 制备了含不同羟基取代基的烯烃与乙烯的共聚物,用该催化剂研究了乙烯与含有醇、酸、酯功能团的极性单体的共聚,发现含羟基的极性单体比含酸、酯的极性单体更容易与烯烃发生共聚合反应。极性基团与双键间隔越远,极性基团周围的位阻越大,越容易聚合。在用 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 作为催化剂研究极性单体聚合时发现,极性基团周围含有吸电子基团时,能有效的降低极性基团与金属中心的络合,从而有利于共聚单体含量的提高。相对于醇和酸,酮和酯更容易使催化剂失活。该研究小组还进行了极性单体共聚反应的分子模拟计算,发现催化剂的活性随着极性单体加入量的增加很快衰减。他们认为活性中心的失活是因为 MAO 与极性基团形成了复合物,从而降低了 MAO 与主催化剂形成有效聚合活性中心的数量,催化剂活性下降。但在聚合过程中,随着极性单体转化率提高,MAO 释放出来,催化剂被活化,乙烯的消耗量增加。MAO 与醇的络合与解络合是可逆的,在一定程度上催化剂的活性得到了保持。在他们的实验条件下还发现,在用三甲基硅对羟基进行保护后,极性单体含量没有发生改变,由此说明在共聚反应中,用铝氧键屏蔽氧原子不是实验成功的必要条件。在用含氮极性基团的烯烃作为共聚单体时得到了与含氧官能团相似的结果。

Sivaram 等^[29,30]认为,羟基上的活泼氢与 MAO 反应形成了 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Al}-$ 键,释放出甲烷,然后再进行聚合(见图 2)。这种反应会降低 MAO 中的 Me/Al 的摩尔比,而 Me/Al 比在聚合中具有决定性的作用。如果官能团在加入 MAO 前,先加入烷基铝形成 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Al}-$ 键,就会阻止极性官能团对 MAO 的破坏性反应。极性单体经过 TMA 预处理可以提高它在聚合物中的含量。Marques 等^[31]用三甲基铝(TMA)先与极性单体作用,然后加入催化剂发生聚合反应,制备了含有极性单体的聚乙烯、聚丙烯功能化聚烯烃。研究还发现,在预处理极性单体时,TMA 比 MAO 更有效。

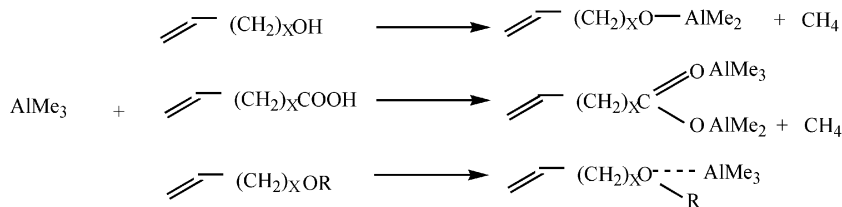


图 2 极性单体用烷基铝预处理

Figure 2 Polar monomer pretreated by alkylaluminium

Kaya 等^[32]用 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化体系合成了含氧功能团的聚丙烯材料。极性单体先用 MAO 处理,共聚单体含量最高能达到 0.6%。共聚单体中杂原子越多,催化剂的活性降低越快。Moniz 等^[33]用 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 研究了实验条件对乙烯和 10-十一碳烯酸(用 UA 表示)共聚的影响。结果发现,在对极性单体预处理时,所用的 Al/UA 比例越大,共聚效果越好。但是,MAO 对 UA 的保护还不是很完全,得到的聚合物呈双峰分布。Byun 等^[34]用一系列茂金属催化剂合成了含苯酚基团的功能化聚乙烯,其研究结果表明,桥连的茂金属催化剂有利于极性基团的共聚,原因是桥连结

构催化剂形成的活性中心空间位阻较大,阻碍了极性原子与金属中心的配位。

Imuta 等^[35]用含茛基和茛基的桥连锆催化剂研究了乙烯和极性单体 1-羟基-10-十一碳烯的共聚,所用的催化剂空间位阻比较大(见图 3),极性单体含量能达到 36.7mol%,并能在较高的温度下获得很高的聚合活性。他们在聚合过程中先用烷基铝处理极性单体,然后加入 MAO 和催化剂。通过对聚合物进行端基分析发现,烷基铝对极性基团有保护作用,同时在聚合过程中又起到链转移剂的作用。该研究组还用此催化剂在聚烯烃链中引入了烯丙醇单元。在烷基铝存在下,该催化剂具有区域选择性,得到末端含有两个羟甲基的共聚物^[36]。

综上所述,在使用茂金属催化剂引发烯烃与极性单体共聚时,极性单体先用烷基铝或者甲基铝氧烷预处理是非常重要的。它们使活泼氢先发生反应,然后再加入乙烯或者丙烯和茂金属催化剂,一般都能够高分子链上带上一定含量的极性基团。茂金属催化剂特别是桥连茂金属催化剂的空间位阻越大,极性单体杂原子周围的取代基越大,越有利于共聚反应的发生。

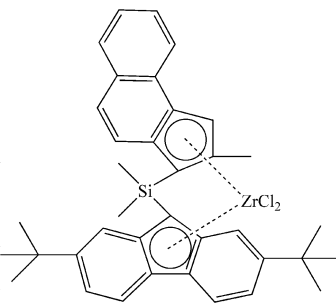


图 3 桥连大位阻茂金属催化剂
Figure 3 Silicon-bridged highly hindered metallocene catalyst

3 后过渡金属催化剂

后过渡金属催化剂亲氧性弱,对极性功能基团不敏感,因此很适合作直接共聚法制备功能化聚烯烃的催化剂。

3.1 Brookhart 型后过渡金属催化剂

1995 年, Brookhart 研究小组首先报道了新型阳离子双亚胺 Pd(II) 和 Ni(II) 后过渡金属催化剂(见图 4 中催化剂 1)^[37],并用后过渡催化剂研究了乙烯和其他 α -烯烃与丙烯酸甲酯的共聚^[38,39]。他们得到的共聚物高度支化,丙烯酸甲酯主要出现在支链的末端。低温核磁研究表明,丙烯酸甲酯以 2,1 方式插入,然后重排,这样使得丙烯酸甲酯都位于链的末端。改变亚胺上取代基的位阻大小,能提高共聚物中极性单体的含量。Heinemann 等^[40]也利用该系列催化剂制备了丙烯酸甲酯功能化的聚乙烯。结果表明,在共聚过程中,有丙烯酸甲酯的均聚物产生。加入适当的自由基阻聚剂能有效地抑制聚甲基丙烯酸甲酯均聚物的生成,并在很大程度上提高丙烯酸甲酯在共聚物中的含量。Marques 和 Chien 等^[41~44]利用 Brookhart 型后过渡金属镍催化剂(见图 4 中催化剂 2)研究了一系列极性单体与乙烯的共聚反应。极性单体包括四氢呋喃、己内酯、醋酸乙烯酯、含酰胺键的烯烃以及长链含极性基团的烯烃。结果表明,用烷基铝预处理极性单体有助于共聚产物的合成。

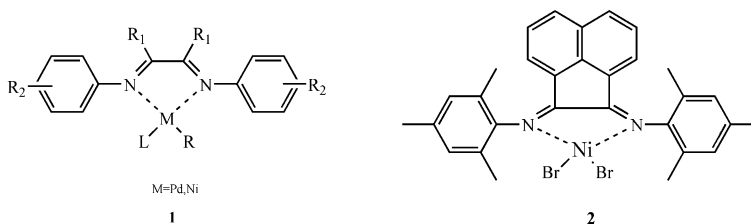


图 4 Brookhart 型后过渡金属催化剂

Figure 4 Brookhart-type late transition metal catalysts

3.2 配体含 N、O 原子的后过渡金属催化剂

Wang 和 Grubbs 等^[45~47]合成了一系列高活性单一组分的水杨醛亚胺镍烯炔聚合催化剂(见图 5 中催化剂 1)。此类水杨醛亚胺 Ni 催化剂在酯、醚、酮、醇、胺以及水等极性物质的存在下,催化聚合的活性基本上不受影响。他们研究了含功能基团的降冰片烯与乙烯的共聚,按重量比计算,极性单体的含量能达到 22%。该研究小组采用图 5 中的催化剂 2 系统地研究了含酯、醚、酮、醇和胺的线性功能化聚烯炔的制备,无需助催化剂就能够进行共聚反应。

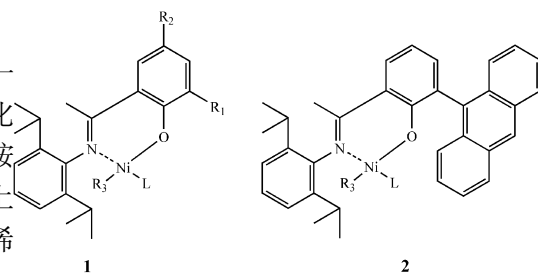


图 5 配体含 N、O 原子的后过渡金属催化剂

Figure 5 Late transition metal catalyst containing N, O atom in the ligands

3.3 配体含 P 原子的后过渡金属催化剂

Lu 等^[48]利用带电荷的后过渡金属 Pd 催化剂(见图 6 中催化剂 1)研究了乙烯和二氧化碳的共聚。该催化剂本身呈电中性,正离子和反离子同处一个分子中,无需助催化剂,就能够得到羰基含量很高的聚酮。Chen 等^[49]用含 P、N 双齿配体的阳离子 Pd 催化剂(见图 6 中催化剂 2)研究了烯炔和二氧化碳的共聚,认为是活性聚合。Andes 等^[50]用含 P、O 原子的双齿 Ni 催化剂(见图 6 中催化剂 3)研究了乙烯与含功能基团的降冰片烯的共聚。

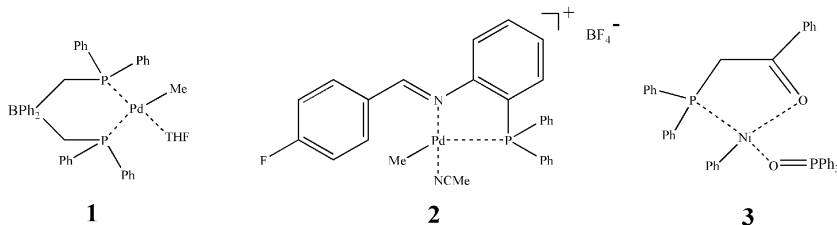


图 6 配体含 P 原子的后过渡金属催化剂

Figure 6 Late transition metal catalyst containing P atom in the ligands

3.4 聚合机理的研究

从以上各类后过渡金属催化剂用于烯炔与极性单体的共聚反应中发现,在共聚开始阶段存在两种络合物,一种是极性单体中的双键与金属形成的 π 配合物,另一种是极性单体中的氧原子或氮原子与金属形成的 σ 配合物。在形成活性增长链的过程中,一直存在这两种配合物的竞争。Michalak 等^[51,52]用密度函数理论法(DFT 法)研究了后过渡金属催化剂制备功能化聚烯炔的机理,结果发现,对于 Brookhart 型的催化剂而言,钯催化剂的 π 络合物比较稳定,镍催化剂的 σ 络合物比较稳定;对于 Grubbs 型的水杨醛亚胺催化剂,钯和镍的 π 络合物都比相应的 σ 络合物稳定。因此,Grubbs 型的水杨醛亚胺催化剂对极性单体的共聚更有效。Kang 等^[53]的研究发现,用后过渡钯催化剂进行极性单体的共聚过程中,随着极性单体烯键上取代基的吸电子效应增加,极性单体的插入速率增加。丙烯的插入速率比乙烯慢,是由丙烯甲基的给电子效应造成的,不是由于位阻的原因。Philipp 等^[54]利用 DFT 法研究发现,在极性单体的链增长过程中,2,1-插入要优于 1,2-插入方式。

后过渡金属虽然对极性基团不是很敏感,但是后过渡金属用在烯炔聚合时,容易发生链转移反应,分子量偏低,并且不能制备具有立构规整性的聚烯炔。如何优化催化剂的结构,既得到高分子量又得到所需极性单体含量和高规整度的功能化聚烯炔,是摆在科学家面前的艰巨任务。

4 其它类催化剂

科学家们从配体设计的角度出发不断寻找新的催化剂。Makio 和 Fujita 等^[55]报道了一类新的催化剂(见图 7 中催化剂 1),这种催化剂由金属钛和锆与含有大位阻取代基的水杨醛亚胺配体组成,对乙烯和丙烯聚合都具有很高的活性。Hustad 等^[56]利用水杨醛亚胺钛催化剂(见图 7 中催化剂 2),将丙烯和 1,5-己二烯共聚,合成了末端含双键的功能化聚丙烯嵌段共聚物。该催化剂中苯环上氧原子的邻位含有叔丁基,空间位阻大,共聚效果较好。

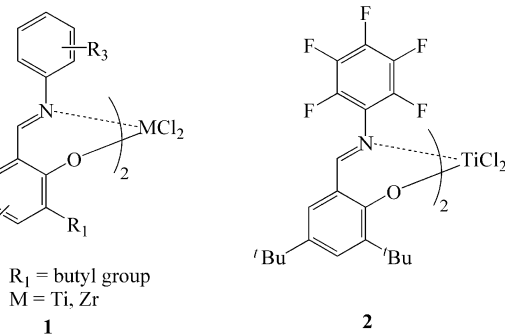


图 7 水杨醛亚胺第四族过渡金属催化剂

Figure 7 Bis(salicylaldiminato)IV B transition metal catalysts

5 结束语

α -烯烃与极性单体的直接共聚法制备功能化聚烯烃简单有效,切实可行。这种共聚的难点在于,极性基团与金属中心的结合形成的 δ 键很牢固,单体的插入需要克服很高的能垒,需要改变催化剂结构或对极性基团进行保护从而促进 π 键的形成。另外,链增长过程中伴随着重排以达到稳定的增长方式,而这种重排又不利于形成结构规整的聚合物。在烯烃配位聚合的三类催化剂中,Ziegler-Natta 催化剂各组分的 Lewis 酸性太强,不利于极性单体的共聚。大位阻的桥连茂金属催化剂对极性单体的共聚比较好,但是要获得高的活性,极性单体有必要先用 MAO 或者 TMA 预处理,使活泼氢先发生反应,然后加入催化剂引发聚合。后过渡金属催化剂对极性单体不敏感,极性基团对催化剂的活性影响较小,但得到的聚合物分子量不高,且共聚物规整度很低。

今后功能化聚烯烃的发展方向是,利用直接共聚法,从改变催化剂金属中心周围的电子效应和空间立体位阻效应来阻止极性基团与金属的结合,增加极性单体在聚合物中的含量,得到所需结构和组成的功能化聚烯烃,最终拓宽聚烯烃的应用范围。

参考文献:

- [1] Natta G, Mazzanti G, Longi P, et al. J Polym Sci, 1958, 31, 181.
- [2] Chung T C. Functionalization of Polyolefins. Academic Press, London, 2002.
- [3] Chung T C, Xu G X, Lu Y Y, et al. Macromolecules, 2001, 34, 8040.
- [4] Singh R. Prog Polym Sci, 1992, 17(2), 251.
- [5] Chung T C. Polym Mater Encyclop, 1996, 4, 2681.
- [6] Pietikäinen P, Starck P, Seppälä J V, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37, 2379.
- [7] Santos J M, Ribeiro M R, Portela M F, et al. Macromol Chem Phys, 2001, 202(15), 3043.
- [8] Santos J M, Ribeiro M R, Portela M F, et al. Macromol Chem Phys, 2002, 203(1), 139.
- [9] Arnold M, Bornemann S, Schimmel T, et al. Macromol Symp, 2002, 181, 5.
- [10] 吕占霞, 胡友良, 张欣, 等. 合成树脂及塑料, 2002, 19(6), 51.
- [11] Li Z L, Zhu N, Sun W H, et al. Polym Int, 2001, 50, 1275.
- [12] Padwa A R. Prog Polym Sci, 1989, 14, 811.
- [13] Giannini U, Brackner G, Pellino E, et al. J Polym Sci, Polym Lett, 1967, 5, 527.

- [14] Giannini U, Bruckner G, Pellino E, et al. *J Polym Sci, Part C*, 1968, 22; 157.
- [15] Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H J, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1980, 19(5); 390.
- [16] Kaminsky W. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197(12); 3907.
- [17] Kesti M R, Coates G W, Waymouth R M. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(24); 9679.
- [18] Yasuda H, Furo M, Yamamoto H, et al. *Macromolecules*, 1992, 25(19); 5115.
- [19] Desumont G, Li Y, Yasuda H, et al. *Organometallics*, 2000, 19(10); 1811.
- [20] Desumont G, Tokimitsu T, Yasuda H. *Macromolecules*, 2000, 33(21); 7679.
- [21] Wilen C E, Nasman J H. *Macromolecules*, 1994, 27(15); 4051.
- [22] Aaltonen P, Fink G, Lofgren B, et al. *Macromolecules*, 1996, 29(16); 5255.
- [23] Aaltonen P, Lofgren B. *Macromolecules*, 1995, 28(15); 5353.
- [24] Aaltonen P, Lofgren B. *Eur Polym J*, 1997, 33(8); 1187.
- [25] Hakala K, Lofgren B, Helaja T. *Eur Polym J*, 1998, 34(8); 1093.
- [26] Ahjopalo L, Lofgren B, Hakala K, et al. *Eur Polym J*, 1999, 35(8); 1519.
- [27] Hakala K, Helaja T, Lofgren B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38(11); 1966.
- [28] Hakala K, Helaja T, Lofgren B. *Polymer Bulletin*, 2001, 46(2-3); 123.
- [29] Radhakrishnan K, Sivaram S. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19(11); 581.
- [30] Reddy S S, Shashidhar G, Sivaram S. *Macromolecules*, 1993, 26(5); 1180.
- [31] Marques M M, Correia S G, Ascenso J R, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(14); 2457.
- [32] Kaya A, Jakisch L, Komber H, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(12); 972.
- [33] Moniz J, Ribeiro M R, Portela M F, et al. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(11); 2195.
- [34] Byun D J, Choi K Y, Kim S Y. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(7); 992.
- [35] Imuta J, Toda Y, Kashiwa N. *Chem Lett*, 2001, 7; 710.
- [36] Imuta J, Kashiwa N, Toda Y. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(7); 1176.
- [37] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(23); 6414.
- [38] Mecking S, Johnson L K, Wang L, et al. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(5); 888.
- [39] Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(1); 267.
- [40] Heinemann J, Mulhaupt R, Brinkmann P, et al. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(2); 384.
- [41] Marques M M, Fernandes S, Correia S G, et al. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(17); 2464.
- [42] Fernandes S, Marques M M, Correia S G, et al. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(17); 2566.
- [43] Marques M M, Fernandes S, Correia S G, et al. *Polym Int*, 2001, 50(5); 579.
- [44] Chien J C W, Fernandes S, Correia S G, et al. *Polym Int*, 2002, 51(8); 729.
- [45] Wang C M, Friedrich S, Younkin T R, et al. *Organometallics*, 1998, 17(15); 3149.
- [46] Younkin T R, Connor E T, Henderson J I, et al. *Science*, 2000, 287(5452); 460.
- [47] Connor E F, Younkin T R, Henderson J I, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40(16); 2842.
- [48] Lu C C, Peters J C. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(19); 5272.
- [49] Chen Y C, Chen C L, Chen J T, et al. *Organometallics*, 2001, 20(7); 1285.
- [50] Andes C, Oyler K, Sen A. *Polymer Preprints*, 2001, 42(2); 346.
- [51] Michalak A, Ziegler T. *Organometallics*, 2001, 20(8); 1521.
- [52] Michalak A, Ziegler T. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(49); 12266.
- [53] Kang M, Sen A, Zakharov L, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(41); 12080.
- [54] Philipp D M, Muller R P, Goddard W A, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(34); 10198.
- [55] Makio H, Kashiwa N, Fujita T. *Adv Synth Catal*, 2002, 344(5); 477.
- [56] Hustad P D, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(39); 11578.

(下转 29 页)

- [32] Jones R, Ando W, et al. Silicon-Containing Polymers. Kluwer Academic; Dordrecht, 2000.
- [33] Morton M, Rembaum A A, et al. J Appl Polym Sci, 1964, 8; 2707.
- [34] Bauer A, Christ M, Zimmermann A. J Am Ceram Soc, 2001, 84(10); 2203.
- [35] 刘宗林, 郝树萱, 等. 高分子材料科学与工程. 1998, 14; 23.
- [36] 田军, 薛群基. 高分子材料科学与工程, 1998, 14; 38.
- [37] 徐永祥, 刘宗林, 胡文军, 等. 有机硅材料, 2001, 15(6); 12.
- [38] Takahiro S, et al. Eur Pat Appl. EP 353, 709.
- [39] Masaro O, et al. JP 07, 157, 490.
- [40] Irene J, et al. Ger Offen. DE 4, 436, 077.
- [41] Bargain S, et al. US 4, 118, 670.
- [42] Donald S, et al. US 2, 947, 771.
- [43] 陈雷, 余学海. 功能高分子学报, 1991, 4(3); 19.
- [44] 王安峰, 林思聪. 高分子学报, 1997, 3; 271.
- [45] 卿宁, 田禾等. 功能高分子学报, 2002, 12; 385.
- [46] 黄恒超, 沈家瑞, 朱荫兰. 功能高分子学报, 1997, 2; 240.
- [47] 安秋凤, 李临生, 陈孔常. 功能高分子学报, 2001, 14; 399.

Research Progress of Functional Organic Polysiloxane

SI Qing-fa, FAN Xiao-dong

(Chemical Engineering Department of Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In this paper, research progress of functional organic polysiloxane in recent ten years was summarized. The physical and chemical properties, structure, synthesis of organic polysiloxane containing epoxy, vinyl, amino and block polysiloxane were reviewed.

Key words: Functional; Polysiloxane; Synthesis

(上接 43 页)

Research Progress of Functional Polyolefins by Direction Copolymerization of Olefin and Polar Monomer

CHEN Shang-tao^{1,2}, LÜ Ying-ying¹, HU You-liang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The development of functional polyolefin by direct copolymerization of olefin and polar monomer was summarized from the view of progress on olefin coordination polymerization catalyst. The emphasis was focused on the effects of catalysts structures, reaction between catalysts and cocatalysts, interactions between catalyst systems and the polar groups of the monomers on the direct copolymerization.

Key words: Functional polyolefin; Polar monomer; Copolymerization; Catalyst