

烯烃高效催化剂及聚合与共聚合的研究

伍青^{*} 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要:为中山大学高分子研究所烯烃配位聚合研究室在高效 Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂烯烃聚合与共聚合方面部分研究工作的概述。重点叙述了催化剂的设计、过渡金属配合物配体结构及聚合条件对乙烯、丙烯、1-丁烯、丁二烯、苯乙烯等烯烃单体聚合及共聚合活性以及聚合物结构和分子量的影响。

关键词:Ziegler-Natta 催化剂; 茂金属催化剂; 烯烃聚合; 烯烃共聚合

20 世纪 50 年代初德国科学家 Ziegler 发现 $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$ 在低压下催化乙烯聚合得到高密度聚乙烯 (HDPE) 和意大利科学家 Natta 发现一定晶型的 TiCl_3 与烷基铝结合可以催化丙烯聚合得到等规聚丙烯, 开创了催化烯烃配位聚合这一新研究领域, 也首次在分子合成中引入了“定向聚合”概念^[1]。随着 Ziegler-Natta 催化剂的不断改进和石油工业的发展, 聚烯烃得到大规模的生产, 已成为高分子材料中的最大品种。20 世纪 80 年代和 90 年代相继发现茂金属催化剂和后过渡金属催化剂, 开拓了新一代的烯烃聚合催化剂的研究^[2~7]。与传统的 Ziegler-Natta 催化剂体系相比, 这些新一代催化体系最明显的特点是具有分子设计的可塑性, 通过对催化剂的设计可以制备出新型的具有特定结构与性能的聚烯烃产物。

本烯烃配位聚合研究室多年来先后研究制备了多个系列的高效 Ziegler-Natta 催化剂体系以及单茂基钛催化体系, 对乙烯、丙烯、1-丁烯、苯乙烯、丁二烯等烯烃的均聚合与共聚合进行了系统的研究, 取得一系列重要进展。先后发表学术论文 200 多篇, 发明专利 40 多项, 获得国家自然科学奖 (1987 年)、5 次国家教委 (教育部) 科技进步奖 (1985、1988、1993、1999 和 2002 年)。下面概述其中一些主要的研究结果。

1 乙烯聚合与共聚合

1.1 乙烯均聚合^[8~27]

本研究室早期研究开发了由 MgCl_2 负载的催化剂 (分别为 GZ 型、HE 型、ZS 型、YJ 型), 催化效率达到 10 万 gPE/gTi 以上, 先后在广州塑料厂和常州石油化工厂投入聚乙烯 (PE) 生产, 成为我国最早获得工业生产应用的高效催化剂之一。在不同的聚合条件下, 这些负载型高效催化剂可以制备出平均分子量为 10 万至几百万的高密度聚乙烯以适应不同用途的要求。与当时工业所用的常规催化剂相比, 不但催化效率提高了两个数量级以上, 聚乙烯产物的密度、抗张强度、断裂伸长率、抗老化性能大为提高, 产品的灰分和残留 Ti 含量明显下降。

研究了催化剂组成对催化性能的影响。以 $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$ 部分代替 TiCl_4 组成复合型高效催化剂, 在 $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4/\text{TiCl}_4$ 为 5/95~25/75, 催化效率可提高 50%~200%。这是由于适当的配比可以发生 -OR 基的交换, 生成 $\text{RO}_n\text{TiCl}_{4-n}$ (见图 1a), 使催化活性中心 Ti 离子引入推电子配位基, 增加了活性中心的电子云密度, 有利于乙烯单体的配位和插入。另一方面, -OBu 配位基的引入也使氯化钛微晶的缺陷增加而暴露更多的催化活性中心。测定了不同催化剂乙烯聚合的动力学参数 (见表 1)。添加有机镁化合物如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 也明显增加催化剂对乙烯聚合的催化效率。有机镁通过氯桥与中心钛离子作用, R 基团的推电

子效应,使乙烯单体的配位与插入更有利(见图 1b)。有机锌化合物如 ZnEt_2 可起到增加催化剂活性和调节 PE 分子量的作用。对相同载钛量和聚合条件下 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3$ 与 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3/\text{ZnEt}_2$ 体系催化乙烯聚合的动力学数据比较表明, ZnEt_2 加入使活性中心数 $[C^*]$ 大幅度提高,链转移常数增大。加有稀土化合物的 $\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2$ 的催化剂对乙烯聚合也有很高的催化活性,该催化剂的显著特点是能高活性地催化苯乙烯等规聚合。

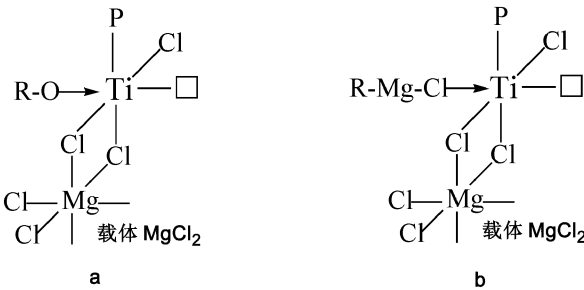


图 1 催化剂活性中心结构
Figure 1 Structures of catalytic active sites

表 1 不同组成的催化剂乙烯聚合动力学参数
Table 1 Kinetics parameters of ethylene polymerizations

催化剂	$T_p/^{\circ}\text{C}$	V_p /mol·molTi ⁻¹ ·min ⁻¹	$[C^*]/[\text{Ti}]$ /mol%	k_p /dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	ΔE /kJ·mol ⁻¹	P_n /x10 ⁻³	L/min
TiCl ₄ /MgCl ₂ -AlEt ₃ (GZ-1)	45	180	6.3	24.3	10.2	33.8	11.8
	35	114	3.8	22.4		45.3	15.1
	25	62	2.1	18.5		50.7	17.0
TiCl ₄ /MgCl ₂ -AlEt ₃ - PhMgCl, Mg/Ti=1 (HE-1)	45	175	6.5	20.8	7.8	32.2	12.0
	35	97	3.5	19.3		43.5	15.7
	25	53	2.0	17.0		58.8	22.1
TiCl ₄ /MgCl ₂ -AlEt ₃ - ZnEt ₂ , Zn/Ti=20 (ZE-2)	45	418	89	3.70	11.6	8.2	17.8
	35	268	58	3.16		10.4	22.5
	25	148	31	2.76		10.7	22.4
TiCl ₄ /NdCl ₃ /MgCl ₂ -AlEt ₃ (SN-1)	50	393	4.0	26.7	9.2	26.1	8.3
	40	303	4.5	23.8		37.9	11.8
	34	125	12.5	21.7		72.3	23.0

由茂金属催化剂所制备的线性聚乙烯由于分子量分布窄,加工比较困难。我们研究发现单茂基钛催化体系可以通过单一乙烯单体下聚合得到支化聚乙烯产物。表 2 是不同单茂基钛催化剂进行乙烯聚合的结果。由这些单茂基钛催化剂得到的聚乙烯具有高的分子量($\geq 10^5$),并有不同程度的支化度。支链含甲基和 ≥ 6 碳烷基,聚合温度提高,支化度增加。这是由于单茂基钛活性中心空间较宽松,发生 $\beta\text{-H}$ 消除所形成的高级 $\alpha\text{-}$ 烯烃可参与聚合反应,形成支化聚乙烯。

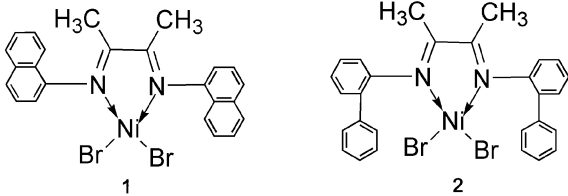
表 2 单茂基钛/甲基铝氧烷(MAO)催化乙烯聚合
Table 2 Ethylene polymerizations catalyzed by titanocene/methylaluminoxane (MAO)

催化剂	聚合条件	催化活性 kgPE·molTi ⁻¹ ·h ⁻¹	支化度 n/1000C	T_m °C	$M_w \times 10^4$
Cp*TiCl ₃	Al/Ti=200, 温度=40°C	100	72	118	38
Cp*Ti(OCH ₂ C ₆ H ₅) ₃	Al/Ti=200, 温度=40°C	141	32	120	67
Cp*Ti(OC ₆ H ₄ OCH ₃) ₃	Al/Ti=200, 温度=40°C	69	23	119	53

Cp* 五甲基环戊二烯。

最近研究室设计合成了亚胺 N 上带萘基(1)或联苯基(2)等不对称基团的 $\alpha\text{-}$ 二亚胺镍配合物作为乙烯聚合的催化剂。这些不对称基团与亚胺键合的 C-N 键的转动,形成对 Ni 中心具有不同立体位阻的活性中心,产生分子量不同的 PE,在 GPC 谱图上呈分子量双峰分布(见图 2)。在低温下不同立体位阻的活

性中心较稳定,互相交换的速度较慢,分别形成不同分子量的 **PE**。当温度升高,不同活性中心之间交换速度加快,聚合物分子量逐渐变为单峰分布。



1.2 乙烯与 α-烯烃共聚^[19, 28~36]

用负载型 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlR}_3$ 催化剂均能有效地进行乙烯与 α-烯烃如丙烯、1-丁烯共聚。这些载体催化剂的特点是乙烯与少量 α-烯烃共聚使催化活性明显比乙烯均聚高。作者研究认为这是由于聚合初期由于 α-烯烃共聚使聚合物结晶度降低,从而使催化剂颗粒充分分裂,有利于单体向颗粒内部的扩散。图 3 显示了用负载钛催化剂进行实验的结果:催化剂经单一乙烯预聚后进行乙烯均聚合,其聚合速度较低(曲线 1);先经含 3% 1-丁烯的混合单体预共聚,然后无论是进行乙烯均聚(曲线 3)或乙烯/1-丁烯共聚(曲线 4)聚合速度都很相近,都比 1 的速度高很多;而由单一乙烯预聚后进行乙烯/1-丁烯共聚(曲线 2),其聚合速度在聚合早期一段时间里逐渐升高,最后也达到曲线 3 和 4 的水平。

相继用负载型钛催化剂合成了乙烯/丙烯、乙烯/1-丁烯二元共聚物以及乙烯/丙烯/1-丁烯三元共聚物。依据 α-烯烃单体含量的不同,制备了线型低密度聚乙烯(LLDPE)或共聚物弹性体。异相的载体钛催化剂所制备的乙丙共聚物不论单体比大小都含有一定的结晶,表观竞聚率乘积总是大于 1。经研究表明主要是由于催化剂非单一活性中心所造成的。

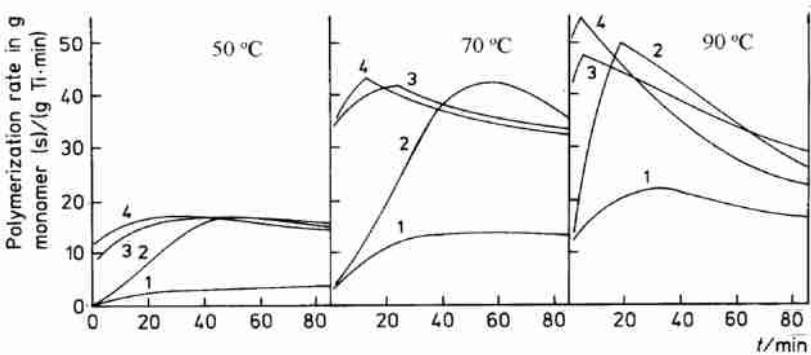


图 3 乙烯聚合及与 1-丁烯共聚动力学

Figure 3 Kinetics of ethylene polymerization and copolymerization with 1-butene

单茂基钛/MAO 催化体系可制备乙烯与 α-烯烃间的无规共聚物。用单茂基钛/MAO 催化体系在两种烯烃单体存在下合成了乙烯/丙烯、乙烯/1-丁烯、乙烯/苯乙烯共聚物。表 3 列出了不同共聚合体系的单体竞聚率。从这些单体竞聚率数据可以看到单茂基钛催化剂得到理想的无规共聚物。

表 3 烯烃共聚竞聚率
Table 3 Monomer reactivity ratios

共聚单体	催化剂	竞聚率		
		r_1	r_2	$r_1 r_2$
乙烯/丙烯	$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OAllyl})_3$	7.7	0.13	1.04
乙烯/1-丁烯	$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$	1.08	0.29	0.31
乙烯/苯乙烯	$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$	1.08	0.09	0.098

乙/丙:2/8 2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
Cp 环戊二烯;Cp* 五甲基环戊二烯

2 丙烯聚合^[37~42]

研究了负载型钛催化剂进行丙烯等规聚合中各种苯甲酸酯和邻苯二甲酸酯结构以及外加给电子体对催化活性和聚丙烯产物等规度的影响。提出内给电子体分别与中心钛以及载体镁同时双齿配位机理,酯化化合物的立体位阻影响催化剂的立体定向性,许多实验结果能够被这一机理解释。对丙烯聚合动力学的研究,提出聚合速度随时间衰减的模式。还与美国麻省大学 Chien 合作首次研究报道了负载钒催化剂 $\text{VCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EB}-\text{AlEt}_3\text{-MPT}$ 进行丙烯聚合,得到等规聚丙烯。

令人感兴趣的是单茂基钛与 MAO 结合催化丙烯聚合得到完全无定形的无规聚丙烯(*aPP*, 见图 4)。当使用茂基上没有取代的钛化合物作为主催化剂时,得到的 *aPP* 的分子量约为 10^4 , 呈带粘性软固体状,没有弹性。采用五甲基取代的茂基钛化合物作主催化剂,得到高分子量的 *aPP*, 分子量达 $10^5\sim 10^6$, 产物呈透明弹性体。聚合可以在甲苯、庚烷或己烷介质中进行,当丙烯单体压力为 0.5MPa 时催化活性可达 $3\times 10^6\text{gPP}\cdot\text{mol Ti}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。*aPP* 产物可完全溶于庚烷,乙醚可溶级分 $>95\%$ 。研究表明催化丙烯聚合的活性中心为四价态 Ti^{4+} 。 Ti 中心价态被还原会使丙烯聚合活性下降,具体表现为聚合体系中游离的烷基铝越多催化活性就越低。因此,单茂基钛催化丙烯聚合应保持其处于高价态,为此,所用的助催化剂 MAO 应尽可能减少所含的 TMA 量,同时聚合体系也不能外加烷基铝。

单茂基钛催化剂所制备的 *aPP* 完全是非晶态的无定形聚合物,不存在熔点,玻璃化转变温度 T_g 约为 -10°C 。当 *aPP* 的分子量达到 10^5 以上,呈现良好的弹性,类似于低硫化橡胶的性质。与普通商品乙丙橡胶相比,高分子量 *aPP* 具有更高的抗张强度、断裂伸长率、撕裂强度和硬度。

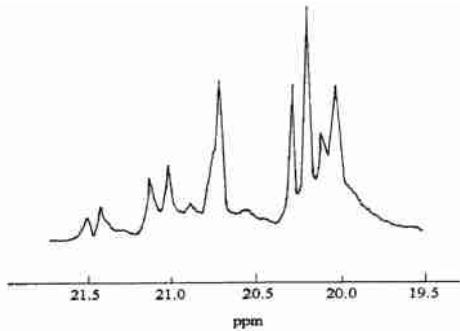


图 4 单茂基钛/MAO 催化合成无规聚丙烯的¹³C NMR 谱
Figure 4 ¹³C-NMR spectrum of atactic propylene obtained by titanocene/MAO

3 1-丁烯聚合^[43~45]

用催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2-\text{AlEt}_3$ 进行 1-丁烯聚合研究,得到中等等规度的聚合物。外加给电子体 PhCO_2Et 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$ (MPT)、 $\text{CH}_3\text{OPhCO}_2\text{Et}$ 可使聚 1-丁烯等规度提高(见表 4)。所产生聚合物具有很高的分子量(达 10^6g/mol),并可在聚合中用 H_2 进行调节。随着聚 1-丁烯等规度的提高,结晶熔融状态从 73°C 和 89°C 两个熔融峰逐渐变成 98°C 单一熔融峰。

表 4 不同催化体系 1-丁烯聚合
Table 4 1-Butene polymerizations with different catalysts

催化剂	催化活性 $\text{KgPB}\cdot\text{molTi}^{-1}\text{h}^{-1}$	立体结构/%			$M_w\times 10^4$
		mm	mr	rr	
$\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2-\text{AlEt}_3$	1116		50.2% *		187
$\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2-\text{AlEt}_3\text{-MPT}$	166		93.3% *		286
$(\text{Cp})^*\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_3\text{-MAO}$	91	69	19	12	49
$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_3\text{-MAO}$	96	15	44	41	61

EB: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et}$; MPT: $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$; Cp*: 五甲基环戊二烯. * 乙醚不溶级分含量.

单茂基钛/MAO 体系可以催化 1-丁烯聚合得到不同立体结构的聚合物(表 4)。Cp * Ti(OCH₂C₆H₅)₃ 催化剂得到中等等规性的聚 1-丁烯,乙醚可溶级分<20%,具有结晶性,在 43~54℃和 85~88℃之间呈现两个熔点。而 Cp * Ti(OCH₂CH=CHC₆H₅)₃ 做催化剂,得到立构无规的聚 1-丁烯,乙醚可溶级分>95%,DSC 测定没有结晶熔融,玻璃化转变 T_g 为-25℃。该无规聚 1-丁烯具有高的分子量,呈现弹性体的性质。

4 丁二烯聚合及共聚合^[46~49]

TiCl₄/MgCl₂/-AlEt₃ 催化剂进行丁二烯聚合研究发现所得聚丁二烯主要为反式-1,4 结构。该催化剂能有效地催化丁二烯分别与乙烯和丙烯二元共聚合以及三元共聚合,得到分子链含不饱和键的聚烯烃。测定了二元共聚合的单体竞聚率:乙烯/丁二烯共聚, r_E=53, r_{BD}=0.25; 丙烯/丁二烯共聚, r_{Pr}=3.0, r_{BD}=7.6。这些共聚物分子链具有嵌段倾向的序列结构。

单茂基钛催化剂得到中等顺式含量的聚丁二烯(见表 5)。不同的单茂基钛作为催化剂、不同的聚合温度和 MAO 浓度对聚合活性和聚合产物分子量均有影响,但聚合产物链节的三种异构体比例基本保持不变。聚合物的分子量呈多峰分布,这是由于不同价态催化活性中心产生不同分子量聚合物。

表 5 单茂基钛/MAO 催化丁二烯聚合
Table 5 Butadiene polymerizations catalyzed by titanocene/MAO

催化剂	聚合条件	催化活性 kgBD·molTi ⁻¹ h ⁻¹	结构含量/%		
			cis-1,4	trans-1,4	1,2
Cp * TiCl ₃	Al/Ti=400, 温度=60℃	17	62.5	13.2	24.3
Cp * Ti(OCH ₂ C ₆ H ₅) ₃	Al/Ti=400, 温度=60℃	39	62.7	12.6	24.7
Cp * Ti(OC ₆ H ₄ OCH ₃) ₃	Al/Ti=400, 温度=60℃	15	62.7	12.9	24.4

Cp * 五甲基环戊二烯

5 苯乙烯聚合及共聚合

聚苯乙烯大分子链由于含有苯环侧基,可以形成无规、等规和间规的立体结构,具有不同的应用性能。这些不同立体结构是由不同的聚合机理历程所形成的,通常自由基聚合得到无规聚苯乙烯(aPS), Ziegler-Natta 催化剂产生等规聚苯乙烯(iPS), 而茂金属催化剂则产生间规聚苯乙烯(sPS)。

5.1 等规聚苯乙烯^[50~57]

用自行研制的含稀土化合物载体催化剂 TiCl₄/NdCl₃/MgCl₂-AlR₃ (SN-1 催化剂)首次报道了高活性的苯乙烯等规聚合。与文献所报道的催化剂比较,该催化剂的特点是高催化活性和高等规定向性,催化效率可达 2400gPS/gTi, 所得到的等规聚苯乙烯(iPS)的等规度>95%, 熔点~240℃。

同时研究了苯乙烯分别与乙烯、丙烯、1-丁烯等 α-烯烃共聚合反应,成功合成了 poly(St-co-E)、poly(St-co-Pr)、poly(St-co-B) 无规共聚物以及通过分段聚合合成了 iPS-b-PE、iPS-b-iPP、iPS-b-iPB、iPS-b-(EP)嵌段共聚物。这些共聚物具有独特的优异性能,共聚物不仅本身是性能优异的工程塑料,而且是良好的相容剂,可用于制备一系列新型高分子合金材料。

5.2 间规聚苯乙烯^[58~70]

本研究室所研制的十余种单茂基钛化合物在 MAO 存在下均能够高活性催化苯乙烯间规聚合,得到的 sPS 具有高的间规度(丁酮不溶量),一般达到 95%左右,聚合物熔点高于 260℃。表 6 列出了不同单茂基钛/MAO 体系催化苯乙烯聚合的结果。茂环上五甲基取代比简单的环戊二烯基化合物催化活性高,并且聚合产物的分子量也得到明显提高,从而使 sPS 的抗张强度和抗冲击强度得到提高。

用单茂基钛/MAO 催化体系在两种烯烃单体存在下合成了乙烯/苯乙烯、丙烯/苯乙烯无规共聚物。研究发现四价态的催化活性中心才能有效催化这些单体对无规共聚合,而三价态的催化活性中心只产生具有不同程度嵌段的共聚物或只得到间规聚苯乙烯均聚物。对共聚物结构分析表明无规共聚物大分子

链中不同程度上存在链节取向倒反的结构,如在乙烯/苯乙烯共聚物存在 $\text{PhCH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHPh}$, 丙烯/苯乙烯共聚物存在 $\text{CH}_3\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHPh}$ 这些因单体同时存在 1,2 插入和 2,1 插入而产生的链节倒反结构。无规共聚物呈一定的弹性,是新型的合成橡胶或阻尼材料。

表 6 单茂基钛/MAO 催化苯乙烯间规聚合
Table 6 Styrene polymerizations catalyzed by titanocene/MAO

催化剂 [#]	聚合方式	催化活性 kgPS·molTi ⁻¹ ·h ⁻¹	间规度%(wt)	M _w ×10 ⁴
CpTiCl ₃	本体聚合	2.2×10 ³	95	10
CpTi(OCH ₂ C ₆ H ₅) ₃	本体聚合	2.5×10 ³	96	12
CpTi(OCH ₂ C ₄ H ₉ O) ₃	甲苯溶液聚合	1.2×10 ³	97	7
CpTi(OCH ₂ C ₄ H ₇ O) ₃	甲苯溶剂聚合	1.1×10 ³	97	7
Cp*TiCl ₃	本体聚合	3.2×10 ³	93	42
Cp*Ti(OCH ₂ C ₆ H ₅) ₃	本体聚合	5.8×10 ³	96	52
Cp*Ti(OC ₆ H ₄ OCH ₃) ₃	本体聚合	5.5×10 ³	95	56
Cp*Ti(OCH ₂ CH=CH ₂) ₃	本体聚合	5.6×10 ³	96	48
Cp*Ti(OCH ₂ CH=CHC ₆ H ₅) ₃	本体聚合	5.2×10 ³	94	49

Cp 环戊二烯;Cp* 五甲基环戊二烯.

基于三价态活性中心适宜苯乙烯间规聚合而四价态活性中心适宜其它烯烃聚合的特点,通过转变活性中心价态及单体分段聚合合成嵌段共聚物。在以四价态活性中心为主的状态下首先进行乙烯或丙烯聚合,一定时间后加入烷基铝使活性中心还原为三价态并加入苯乙烯单体聚合,得到含有相应嵌段共聚物和均聚物的混合物。这些新型嵌段共聚物 *s*PS-*b*-PE、*s*PS-*b*-aPP 和 *s*PS-*b*-PB 兼具间规聚苯乙烯的刚性和无规聚烯烃的弹性。

参考文献:

[1] Boor J. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, New York: Academic Press, 1979, 1~18.
[2] Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H J, et al. Angew Chem Int Ed, 1980, 19: 396.
[3] Gupta V K, Satish S, Bhardwaj I S. J Macromol Sci-Rew Macromol Chem Phys, 1994, C34(3): 439.
[4] Olabisi O, Atiqullah M, Kaminsky W. J Macromol Sci-Rew Macromol Chem Phys, 1994, C37(3): 519.
[5] 黄葆同,陈伟. 茂金属催化剂及其烯烃聚合物. 北京:化学工业出版社,2000. 14~57.
[6] Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, et al. Chem Commun, 1998, 849.
[7] Gibson V C, Spitzmesser S K. Chem Rev, 2003, 103: 238.
[8] 广州塑料厂,中山大学化学系. 中山大学学报,1976,(2):64.
[9] 林尚安,王海华,张启兴,等. 高等学校化学学报, 1980, 1(1):97.
[10] Lin S A, Lu Y, Wang H H, et al. Proceeding of China-U.S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Beijing, Oct 5-10, 1979, 417.
[11] Lin S A, Lu Y. Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology, Tokyo, Japan, Oct 26-29, 1981, 45.
[12] 王海华,张启兴,林尚安. 塑料工业, 1983,(2):9.
[13] 林尚安,翁恒信. 合成树脂及塑料,1986,(3):40.
[14] Lin S A, Wang H H, Zhang Q X. Proceeding of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization, Tokyo, Japan, July 4-6, 1985, 91.
[15] 王海华,张启兴,林尚安,等. 高等学校化学学报, 1984, 5(4): 585.
[16] 林尚安,陈锦波,陆耘. 高分子通讯, 1986,(5): 326.
[17] 王海华,张启兴,林尚安. 石油化工,1984,13(5):323.
[18] 伍青,王海华,林尚安. 高分子学报, 1995,(4), 447.
[19] Wu Q, Wang H H, Lin S A. Makromol Chem Rapid Commn, 1992, 13(7): 357.
[20] Li Y, Lin S A. 高等学校化学学报,1996,17:1154.
[21] 伍青,赖雄飞,王海华,等. 催化学报,1996,17,315.
[22] Zhu F M, Fang Y, Lin S A, et al. Macromolecules, 2000, 33: 5006.

- [23] Zhu F M, Huang Y, Lin S A, et al. J Polym Sci A: Polym Chem, 2000, 38: 4258~4263.
- [24] 方玉堂, 祝方明, 林尚安. 石油化工, 2000, 29(12): 922~926.
- [25] 艾娇艳, 祝方明, 林尚安, 等. 高分子学报, 2005, (2): 240.
- [26] 艾娇艳, 祝方明, 林尚安. 高分子学报, 2005, (1): 71.
- [27] Zou H, Zhu F M, Wu Q, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 1325.
- [28] Wu Q, Wang H H, Lin S A. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 155.
- [29] 卢泽俭, 王国强, 林尚安, 等. 高分子学报, 1991, (3): 314.
- [30] Sun L X, Lin S A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1990, 28: 1237.
- [31] Wu Q, Yang N L, Lin S A. Makromol Chem, 1990, 191: 89.
- [32] 谢美然, 伍青, 林尚安. 高分子学报, 2000, (6): 774~778.
- [33] Zhu F M, Yang Y, Huang Y, et al. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 1935.
- [34] Wu Q, Ye Z, Gao Q, et al. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1715~1720.
- [35] Xu G, Lin S A. Macromolecules, 1997, 30: 685~693.
- [36] Wu Q, Lu Y Y. J Polym Sci A: Polym Chem, 2002, 40: 1421-1425.
- [37] 王海华, 张启兴, 林尚安, 等. 高等学校化学学报, 1992, 13(12): 1621.
- [38] Lin S A, Xu J, Deng Y X. International Symposium on Transition Metal Catalyzed Polymerization, Akron, USA, June 16-20, 1986: 16.
- [39] Chien J C W, Zhou X H, Lin S A. Macromolecules, 1989, 22: 4134.
- [40] Wu Q, Ye Z, Gao Q, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36: 2051.
- [41] Xie M, Wu Q, Lin S A. Macromol Rapid Commun, 1999, 20(3): 167.
- [42] Chen R, Wu Q, Lin S A, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 411.
- [43] Diao J B, Wu Q, Lin S A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31: 2287.
- [44] Zhu F M, Huang Q, Lin S A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 4497.
- [45] Huang Q, Wu Q, Lin S A, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 4068.
- [46] 孙立新, 卢泽俭, 林尚安, 等. 高等学校化学学报, 1986, 7(8): 739.
- [47] 伍青, 卢泽俭, 林尚安, 等. 高等学校化学学报, 1987, 8(7): 664.
- [48] Lin S A, Wu Q, Sun L X. Catalytic Olefin Polymerization, Tokyo: Kodasha Ltd. 1990, 245.
- [49] 黄东东, 祝方明, 林尚安. 高分子学报, 2001, (5): 569.
- [50] 周新华, 赵振河, 林尚安, 等. 高分子学报, 1987, (4): 265.
- [51] Xu G X, Lin S A. Macromol Rapid Commun, 1994, 15: 873.
- [52] Lu Z J, Liao K R, Lin S A. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1453.
- [53] 许光学, 林尚安. 高分子学报, 1996, (4): 416.
- [54] Xu G X, Lin S A. Polymer, 1996, 37: 421.
- [55] Gao F, Lin S A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34: 2909.
- [56] Gao F, Lin S A. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 4225.
- [57] 陈天红, 林尚安. 高等学校化学学报, 1997, 18: 1875.
- [58] 沈志刚, 周文乐, 林尚安, 等. 高分子学报, 2004, (1): 45.
- [59] Wu Q, Ye Z, Lin S A. Macromol Chem Phys, 1997, 198: 1823.
- [60] Wu Q, Gao Q, Lin S A. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 765.
- [61] Zhu F M, Wang Q, Li H M, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1243.
- [62] 祝方明, 林尚安. 高等学校化学学报, 1997, 18(12): 2065.
- [63] Zhu F M, Wang Q, Fang Y, et al. Chinese Chem Lett, 1999, 10(2): 171.
- [64] Zhu F M, Yang Y, Huang Y, et al. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 1935~1940.
- [65] Wu Q, Ye Z, Gao Q, et al. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1715.
- [66] Xu G, Lin S A. Macromolecules, 1997, 30: 685.
- [67] Wu Q, Gao Q, Ye Z, et al. Olefin Polymerization-Emerging Frontiers, Washington DC: Oxford Univ Press, 2000. 81~91.
- [68] Zhu F M, Wu Q, Fang Y, et al. Chem Res Chinese Univ, 2000, 16(1): 83.
- [69] Chen R, Wu Q, Zhu F M, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 1596.
- [70] 黄启谷, 祝方明, 伍青, 等. 高分子学报, 2000, (5): 649.

- [2] 徐僖, 王琪· CNP ZL 95242817.2, CNP ZL 95111258.9.
- [3] 徐 僖, 陈克强, 刘启溶· CNP ZL 88105885.8.
- [4] Xu X, Wang Q, Kong X G, Zhang X D, Huang J G· Pan Mill Type Equipment Designed for Polymer Stress Reactions; Theoretical Analysis of Structure and Milling Process of Equipment· Plastic, Rubber and Composites, Processing and Applications, 1996, 25(3), 152~158.
- [5] Zou H W, Xu W, Feng Q F, Xu X· Effect of Stress-Induced Reactions on Morphological Structure and Processability of PVC during Pan-Milling· Chin J Polym Sci, 2005, 23(2): 227~234.
- [6] Chen Z, Wang Q· Pan-Milling Mixing - A Novel Approach to Forming Polymer Blends and Controlling Their Morphology· Polym Int, 2001, 50(9): 966~972.
- [7] Xia H S, Wang Q, Li K S, Hu G H· Preparation of Polypropylene/Carbon Nanotube Composite Powder Using a Solid State Mechanochemical Pulverization Process J Appl Polym Sci, 2004, (93)1, 378~386.
- [8] Lu C H, Wang Q· Preparation of Ultrafine Polypropylene/Iron Composite Powders through Pan-Milling J Materials Processing Technology, 2004, 145, 336~344.

Stress-Induced Reactions of Polymers

XU Xi

(The State Key Lab. of Polymer Materials Engineering of China, Polymer Research Institute of Sichuan University Chengdu 610065, China;
Research Institute of Polymer Materials of Shanghai Jiao Tong University Shanghai 200240, China)

Abstract: A brief survey of work done by the author and author's colleagues on the effect of ultrasonic wave, high speed stirring, microwave and pan-milling on structure and properties of polymer in hopes of gaining an innovations route to enhance the physical and mechanical properties of polymer materials and synthesis some new kind of polymers via polymer stress-induced reactions is given in this paper.

Key words: Stress-induced reactions; Ultrasonic wave; High speed stirring; Microwave; Pan milling; Rheological behavior of polymer material; Morphological structure; Polymer nanomaterial

(上接第 41 页)

Polymerization and Copolymerization of Olefins with High Active Catalysts

WU Qing^{*}, LIN Shang-an

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Researches on polymerization and copolymerization of olefins with Ziegler-Natta catalyst and metallocene catalyst from our laboratory are summarized in this paper. The design for catalyst and effects of the structure of transition metal catalyst and polymerization conditions on homo- and co-polymerizations of ethylene, propylene, 1-butene, butadiene and styrene have been discussed.

Key words: Ziegler-Natta catalyst; Metallocene catalyst; Olefin polymerization; Copolymerization