

含茂金属的双组分或多组分催化体系的研究与应用

牛 慧^{1,2}, 董金勇^{*1}

(1. 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京 100080;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:评述了含茂金属的双组分或多组分催化体系的基础研究与应用。大多数含茂金属的双组分或多组分催化体系用于制备宽分子量分布聚烯烃, 尤其是宽分布聚乙烯, 少数用于制备支化或嵌段聚合物。双组分或多组分催化体系已经成为分子剪裁与材料设计的重要手段之一。

关键词:茂金属催化剂; 双催化组分; 多催化组分

1980 年, 德国汉堡大学 Kaminsky 教授发明了茂金属催化体系, 这一体系不仅在乙烯和丙烯配位聚合方面表现出极高活性, 而且其单一活性中心的特点使聚合物具有窄的分子量分布和良好的氢调敏感性, 这也使利用双组分或多组分催化体系进行分子剪裁与材料设计成为可能。由于不同催化剂活性中心具有不同的动力学特性, 分别生成各自对应结构的聚合物, 因此可以通过恰当选择几种催化剂组分, 在单一反应器中对共混物进行剪裁, 最终得到性能优异的产品。目前, 双催化剂或多催化剂体系主要用于制备宽分布聚烯烃尤其是聚乙烯, 并且已成为聚乙烯结构剪裁的重要手段。利用均相和非均相双催化或多催化体系进行烯烃聚合, 可以明显改善聚合物的物理及化学性能, 尤其是宽分子量分布可以使聚合物熔体在高的剪切速率下具有好的流动性, 这在实际加工应用过程中是非常重要的。因此, 利用双组分或多组分催化体系制备宽分子量分布或双峰、多峰分子量分布的聚烯烃已经成为非常重要的研究课题。

1 催化剂组分均为茂金属

1.1 用于乙烯聚合或乙烯与 α -烯烃共聚合

均相双催化体系制备宽分布聚乙烯的主要过程为: 两类催化剂在同一反应器中分别生成聚乙烯, 同时共混(见图 1)^[1]。

利用双催化体系制备宽分子量分布聚烯烃的最早报道之一是在 1986 年由 Ewen 制备的宽分布聚乙烯。该双催化体系由均相茂金属催化剂组成, 如 Cp_2TiPh_2 和 Cp^*ZrCl_2 ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), 由 MAO 作为助催化剂, 得到的聚乙烯分子量分布在 5.4~7.8^[2,3]。

1988 年, Kaminsky 等报道用四种不同的可溶性催化剂控制分子量分布: Cp_2ZrCl_2 , $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$, 和 Cp_2HfCl_2 , $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 用 MAO 作为助催化剂, 通过改变两种催化剂的搭配, 可以得到宽的单峰或多峰分子量分布的聚乙烯^[4]。例如, 混合 Cp_2ZrCl_2 和 Cp_2HfCl_2 ($x_{\text{Zr}} = 0.09$) 得到 $\text{MWD} = 2.5$ 的聚乙烯 ($x_{\text{Zr}} = [\text{Zr}] / ([\text{Zr}] + [\text{Hf}])$), 而混合 $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 Cp_2ZrCl_2 , 得到单峰的 $\text{MWD} = 4.1$ 的聚乙烯。另外, $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 和 $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ 都能得到双峰的 $\text{MWD} = 5.5 \sim 10$ 的聚乙烯, 而 $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ 体系当 x_{Zr} 在

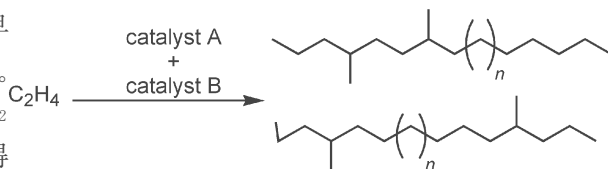


图 1 均相双催化体系制备宽分布聚乙烯

Figure 1 Processes for polymerization of polyethylene having broad MWD using homogeneous binary system

基金项目:国家自然科学基金(No. 20304017, 50373048, 20334030);

作者简介:牛慧(1977—), 女, 山西太原人, 中国科学院化学研究所博士研究生。

* 通讯联系人: jydong@iccas.ac.cn.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

0.05~0.30 变化时,分子量分布将由双峰变为单峰。

将 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{HfCl}_2$ ($x_{\text{Hf}}=0.95$) 在 MAO 助催化下,得到双峰 MWD 的聚乙烯,两个催化剂分别独立显示其各自的催化作用^[5]。改变反应温度, $-20^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$, 两类催化剂的催化产率随温度显著变化。高温下, $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 活性更高;低温下, $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{HfCl}_2$ ($x_{\text{Hf}}=0.95$) 活性更高。这一特点也影响着聚合物的 MWD。

在 MAO 存在下,用 Cp_2ZrCl_2 与 Cp_2TiCl_2 双催化组分 50°C 得到双峰 $\text{MWD}=3.32$ 的聚乙烯^[6],而用 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 和 Cp_2ZrCl_2 相同反应条件下得到聚合物的分子量分布为单峰。

Soares^[7]等用 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 、 Cp_2ZrCl_2 、 Cp_2HfCl_2 、 Cp_2TiCl_2 在 MAO 作用下进行乙烯聚合。在淤浆聚合时,几类催化剂得到的乙烯均聚物与它们分别单独作用时相同,说明活性中心的化学性质没有因催化剂间的相互作用而受到影响。产物的 MWD 是单峰还是双峰可以通过双组分催化剂的组成比例进行调节。

迄今为止,用含有茂金属的双组分或多组分催化体系制备宽分布聚烯烃以改善其加工性能,已有很多专利。其中大多数是通过改变茂环配体或桥基,进而影响活性中心来达到加宽分子量分布的目的。

将两种含有大配体的过渡金属茂金属催化剂相组合^[8],一种为桥联的大体积配体茂金属催化剂,如 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_{10})_2\text{ZrCl}_2$,另一种为桥联的不对称取代的大体积配体的茂金属催化剂,如 $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-CpMe}_4)(\eta^5\text{-3MeC}_5\text{H}_3)\text{ZrCl}_2$,将两种茂金属催化剂同时溶于 MAO 溶液中,用硅胶进行负载。负载后的催化剂可用于乙烯均聚或共聚过程。由这种混合催化剂反应性共混制备的聚合物性能明显优于分别聚合后物理共混的聚合物,产物在加工性能方面有优异的改善,可制备薄膜和模型制品。

将一个含有桥联苧基(Flu)的茂金属催化剂和一个不含桥联的茂金属催化剂组成催化体系^[9],将两组分负载于同一载体上,或将其中一个组分负载,另一组分保持均相状态,进行乙烯聚合,可以制备宽分布聚乙烯。

将含有不同桥联的两种均相 Zr-茂配合物(其中至少一个茂金属催化剂的茂环为 Ind)组成催化体系(见图 2)^[10,11],用于乙烯均聚或共聚,聚合物分子量分布可以呈现单峰、双峰、或多峰,分布系数 ≥ 3.0 。其中, R^{14} 、 R^{15} 可以是环戊二烯基(Cp)、茚基(Ind)或苧基(Flu)。

将三种类似于同分异构体的茂金属催化剂组成催化体系^[12],其中两个茂金属催化剂至少含有两个茂环,每个茂环分别在相同位置含有至少两个取代基,如(1,2-methyl η^5 -Butyl Cp) $_2\text{ZrCl}_2$ 和(1,3-methyl η^5 -Butyl Cp) $_2\text{ZrCl}_2$,第三种茂金属催化剂分别含有前两种催化剂的取代茂环,如(1,2-methyl η^5 -Butyl Cp)(1,3-methyl η^5 -Butyl Cp)ZrCl₂。将几种茂金属催化剂溶液同时加入硅胶载体中负载后用于聚合。由于每个茂金属催化剂单活性中心的特点,这种组合催化体系可以制备高分子量,宽分子量分布,以及窄组成分布的聚乙烯和乙烯/ α -烯烃共聚物。这种聚合物在挤出机内比传统聚合方法制备的产品具有更良好的流动性,在机械性能方面也更优于反应后共混的聚合物。

以上文献及专利中报道的茂金属混合催化剂体系可以用于制备宽分布聚乙烯,根本原因是由于不同催化剂活性中心具有不同动力学特征,分别得到相应分子量的聚合物。通过将含有两种或两种以上的分别具有不同的链增长和链终止速率的均相茂金属催化剂(包括单茂、双茂、三茂的过渡金属化合物及衍生物)混合^[13],直接在单个聚合反应器中就可以得到宽分子量分布或多峰分子量分布聚乙烯,而无需后续共混步骤。由于所用催化体系含有两种或两种以上互相独立的成分,它们分别主要生成各自对应结构的聚合物,这样就可

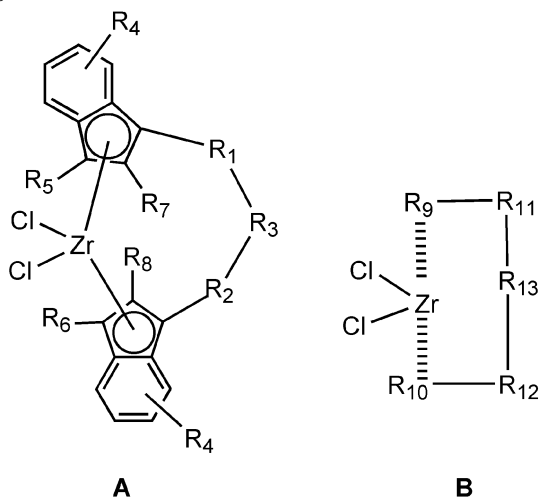


图 2 不同桥联的两种均相 Zr-茂配合物
复合催化体系

Figure 2 Binary system of Zr-metalocene having
two different bridged atoms

可以在一个反应器中合成同时具有多种特性的产品(如密度,熔点,共聚物组成等)^[14],同时可以通过恰当选择几种催化剂组分对反应器共混物进行剪裁。

双组分茂金属催化体系还可以制备支化聚乙烯。一种催化剂组分原位生成端基烯烃,另一催化剂组分再将乙烯及端基烯烃引入增长链(见图 3)^[11]。

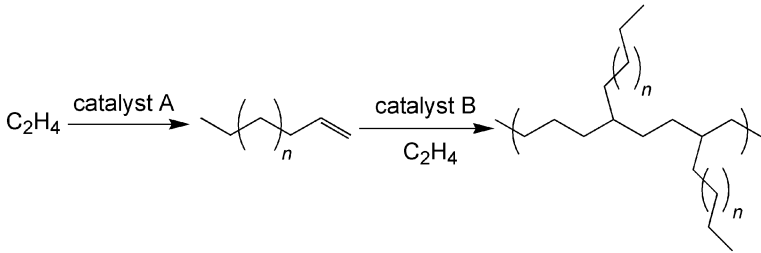


图 3 双组分催化体系制备支化聚乙烯

Figure 3 Processes for polymerization of branched polyethylene using homogeneous binary system

例如,用 $(C_5H_5BOEt)_2ZrCl_2$ 和 $[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)]TiCl_2$ 催化剂组成复合体系,以 MAO 为助催化剂进行乙烯聚合^[15]。先利用 $(C_5H_5BOEt)_2ZrCl_2$ 催化生成端基烯烃,再利用 $[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)]TiCl_2$ 将乙烯与端基烯烃进行共聚,得到支化聚乙烯。

1.2 用于丙烯聚合

双茂或多茂体系用于丙烯聚合,可以制备宽分布聚丙烯。将两种或两种以上具有不同手性、立体刚性的茂金属催化剂组成均相催化体系^[16,17],其中茂环为含无机或有机桥联的环戊二烯或取代环戊二烯基,使催化剂具有立体刚性。催化体系可以由不同金属 M 组分(如 Ti, Zr, Hf)或不同配体或取代基组成,通过改变催化剂组成,可以制备分子量分布变化的聚合物,尤其是聚丙烯及丙烯共聚物。如 Et(Ind)₂HfCl₂和 Et(IndH₄)₂ZrCl₂组成均相催化体系,MWD 可达 10 左右。

双茂或多茂复合催化剂还可以用于制备立构规整嵌段聚丙烯。在聚合物链形成过程中,立构选择性不同的两种催化剂之间会发生链转移(见图 4)^[18],链转移速率与单体插入速率之比决定了每个嵌段的长度,而两种催化剂中配体的结构决定了每个嵌段中的等规立构程度。

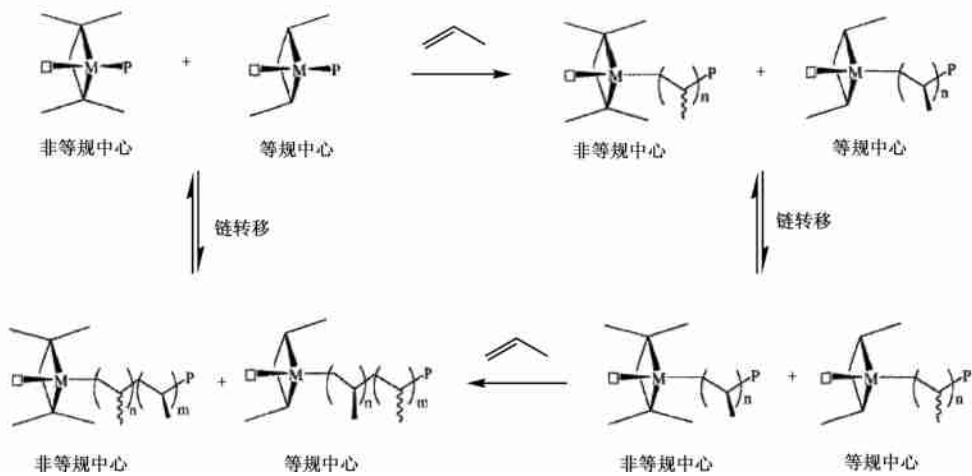


图 4 复合催化体系不同活性中心之间的链转移

Figure 4 Chain transfer mechanism between different active sites of binary catalysts

等规聚丙烯(*i*PP)和间规聚丙烯(*s*PP)由于可以结晶,具有较好的机械性能。而无定形聚丙烯(*a*PP)发软,机械强度差,应用很少。1993 年,将 *a*PP 与 *i*PP 混合^[19],在机械强度和韧性之间找到了平衡。于是人们开始将高分子量的无定形聚丙烯(*a*PP)和低分子量的等规聚丙烯(*i*PP)混合,制备热塑性弹性体。

将两种不同性质的茂金属均相催化剂混合,使之分别生成 *i*PP(如 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$)和 *a*PP(如 $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Me}_4\text{C}_5](\text{N}^-\text{c}-\text{C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$),可以得到既韧又强的聚丙烯的反应器共混物^[20]。用 $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ 与 *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 或与 *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 在 $\text{Al}^i\text{Bu}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 为助催化剂条件下进行丙烯聚合,得到无规聚丙烯(*a*PP)和等规聚丙烯(*i*PP)的混合物,同时还得到兼有两种 PP 链段的立构规整嵌段共聚物^[21]。改变催化体系中两种茂金属组分比例,可以得到从硬的塑料到软的弹性体的宽范围产物。

类似地,由间规性的茂金属催化剂如 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 和等规性的茂金属催化剂如 *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 催化体系,以 Al^iBu_3 为助催化剂,聚合得到 *i*PP、*s*PP 以及等规和间规嵌段聚丙烯。助催化剂 Al^iBu_3 同时起到链转移剂的作用,使分子链在不同立构选择性的活性中心之间转移^[22]。

2 催化剂组分为茂金属催化剂与其它催化剂复合

2.1 用于乙烯聚合

茂金属催化剂与其它催化剂复合,其用途之一仍是制备宽分布聚乙烯。

例如用茂金属和 Ziegler-Natta 催化剂混合,可以制备双峰或多峰的宽分子量分布聚乙烯。其机理在于复合催化体系中双活性组分 Ti、Zr 的动力学特征不同,具有各自的链增长、链转移、链终止速率常数,聚合过程中得到不同分子量级分的聚乙烯,最终使分子量分布加宽^[23]。

早期将茂金属与传统 Ziegler-Natta 催化剂复合制备宽分布聚乙烯的方法是将一种茂金属和一种 Z-N 组分负载于多孔载体上^[24],茂金属组分如 Cp_2TiPh_2 、 Cp_2ZrCl_2 、 $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 等,传统 Ziegler-Natta 催化剂如 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 VCl_4 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 ZrCl_4 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 等。载体为多孔固体颗粒,常用的有硅胶、氧化铝、硅铝化合物及硅铝混合物,或其它载体如氧化镁、二氧化钛、氧化锆等。得到的复合催化体系可以制备反应器共混的具有宽分子量分布及双峰分布的聚乙烯,以及组成可控的乙烯共聚物。

一般来说,传统 Ziegler-Natta 催化剂需要用烷基铝作为助催化剂,茂金属需要用铝烷氧作为助催化剂。有研究表明,将传统的 Ziegler-Natta 催化剂与茂金属催化剂组合,仅用甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂,也可以制备双峰聚乙烯^[23]。虽然 Ziegler-Natta 催化剂引发乙烯聚合,用 MAO 活化比用 AlEt_3 活性低,同样 *M_w* 也比用 AlEt_3 低,但是分布系数 MWD 还是保持着 Z-N 催化剂的特点,聚合物也会依反应条件的不同而呈现多种 MWD。随茂金属组分的不同,一些催化体系制备的聚乙烯的分子量分布为单峰,而一些体系表现出两类催化剂各自的特点,分子量分布显示双峰。将 Ziegler-Natta 催化剂与 5 种不同茂金属 Cp_2TiCl_2 、 Cp_2ZrCl_2 、 Cp_2HfCl_2 、 Cp_2ZrCl_3 和 $\text{en}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 分别混合发现, $\text{en}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 与 Z-N 催化剂混合的催化体系显示出最高的活性。 Cp_2TiCl_2 、 Cp_2ZrCl_2 、 Cp_2HfCl_2 和 $\text{en}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 与 Z-N 催化剂混合,得到单峰的窄分布聚乙烯($\text{MWD}=2.6\sim 2.9$),与单活性中心得到的聚合物相似;而 Z-N 催化剂与 Cp_2ZrCl_3 混合可制得双峰聚乙烯,一个峰对应于 Ziegler-Natta 催化剂生成的 PE,另一个峰对应于茂金属生成的 PE,聚合物的分子量分布高达 11,可见此类复合催化剂得到的聚合物分子量分布主要由茂金属催化剂的性质决定。

专利报道的另一种方法是将硅胶载体在 600℃ 煅烧后,与二丁基镁、1-丁醇、 TiCl_4 、茂金属催化剂、MAO 溶液作用,制备的复合催化剂可以合成双峰分布聚乙烯。由于催化剂在制备过程中就用 MAO 活化,聚合时可以不加 AlR_3 助催化剂。此种方法的优点是在一个反应器中合成双峰分布聚乙烯,并且聚合时可以不加助催化剂^[25]。

另一类催化体系是将 Ziegler-Natta 和茂金属复合催化剂负载于无机载体如 MgCl_2 、 SiO_2 以及它们的混合物通过重新结晶或溶胶-凝胶法得到的双载体上^[26~28]。制备的双载体需用烷基铝处理。由于三甲基铝(TMA)可以使茂金属更稳定,所以用 TMA 处理双载体要优于 MAO。复合催化剂同时显示出 Ziegler-Natta 和茂金属的特征,得到的聚乙烯显示出 GPC 双峰的分子量分布和 DSC 的双熔点, MWD 可高达 42。这说明 Ziegler-Natta 和茂金属催化剂的活性中心分别在起作用,进而得到了混合的聚合物。同时, *M_w* 和 MWD 可以通过调节催化剂组成即 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{TiCl}_4$ 来进行控制。

将 Ziegler-Natta 催化剂分别与不同半夹心茂金属催化剂如 CpTiCl_3 , $\text{Cp}^* \text{MCl}_3$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Hf}$), IndZrCl_3 或 吡唑硼烷 TpTiCl_3 , $\text{Tp}^* \text{TiCl}_3$ 混合, 在单一反应器中, 仅用 MAO 而不需其它助催化剂和 H_2 , 可以制备聚乙烯, 催化活性适中^[29]。催化体系的活性受茂金属以及活性中心的性质影响。Z-N 催化剂与 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 或 $\text{Cp}^* \text{HfCl}_3$ 混合催化剂的活性高于与 CpTiCl_3 或 IndZrCl_3 混合, 然而与 TpTiCl_3 或 $\text{Tp}^* \text{TiCl}_3$ 混合的活性最低。Z-N 与 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 混合的分子量略高于与 $\text{Tp}^* \text{TiCl}_3$ 混合制备的聚乙烯, 并高于其它体系。PE 的分子量分布 MWD 略受混合催化剂中茂金属或吡唑硼烷的影响。由 Z-N 与 IndZrCl_3 制备的聚乙烯, 可以在温和的反应条件下进行, 与工业生产中苛刻的反应条件得到的结果相似。这些混合催化剂得到的聚合物在熔点上具有 HDPE 的特性。Ziegler-Natta/ IndZrCl_3 体系显示出较好的应用前景, 可以制备不同级别的工业用聚乙烯。

含 N 催化剂与茂金属催化剂复合催化体系可用于乙烯聚合^[30]。这种混合催化剂由 VIII B 族过渡金属与具有二齿配体或三齿配体的含 N 配合物, 与茂金属复合而成。该催化体系克服了 Ziegler-Natta 催化剂对氧敏感, 及对非极性单体与极性单体共聚能力差的缺点。

用含稀土元素的催化剂也可以制备宽分布聚烯烃^[31]。催化剂通常由两组分构成: 一种组分(A)是有机金属或过渡金属的卤化物 TiX_4 、 ZrX_4 、 HfX_4 。另一组分(B)是稀土元素化合物 $\text{Cp}_n \text{MX}_{4-n} \text{M}' \text{L}_x$ (其中 M 为钇 Y、钪 Sc 或原子序数 57~71 的稀土元素, M' 为碱金属, X 为卤素, L 为给电子型配体)。在 H_2 存在下, 催化剂组分 A 可以得到高分子量的聚合物, 而组分 B 制备的聚合物分子量可以通过调节 H_2 加入量控制, 这样就可以得到宽分布或双峰分布聚烯烃。

茂金属与其它催化剂复合还可以制备支化或线性聚乙烯。例如将后过渡金属如 Ni 与茂金属催化剂复合, 通过选用不同的茂金属组分可以影响聚合物的性能^[32, 33]。如: $\text{Ni}(\alpha\text{-diimine})\text{Cl}_2$ ($\alpha\text{-diimine}=1, 4\text{-bis}(2, 6\text{-diisopropylphenyl})\text{acenaphthenediimine}$) 与非刚性茂金属 Cp_2ZrCl_2 复合, 得到线性和支化聚乙烯的混合物, 分别显示两种催化剂的特点, 说明该体系中两种金属活性中心之间并无相互影响。

2.2 用于丙烯聚合

茂金属催化剂与其它催化剂复合用于丙烯聚合的报道较少, 目前多为大分子负载, 即用其它催化剂(如 Ziegler-Natta 催化剂)首先生成聚丙烯, 然后负载茂金属进行进一步聚合, 制备聚丙烯合金^[34, 35]。这类方法结合了 Ziegler-Natta 催化剂良好的形态控制与茂金属催化剂聚烯烃组成均一的特性。首先, 用 Z-N 催化剂进行丙烯聚合, 得到球形 PP, 经过原位沉淀和干燥过程, 使 Z-N 催化组分失活; 接着, 将活化的茂金属催化剂引入到多孔的 PP 颗粒上; 最后, 由茂金属催化剂催化烯烃进行气相聚合。新型的共聚物(PP/EPR)具有球形外观, 流动性好, 并且橡胶相在聚合物粒子中分散良好。

双催化或多催化体系已经成为分子剪裁的重要方法之一, 是材料设计的重要替代手段。可以通过所需的聚合物性能来选择催化剂体系以达到预期效果。另外, 聚合物的性能也可以简单方便地通过调节反应温度、单体浓度、助催化剂、以及体系中不同催化剂的比例等进行调控。

双催化体系或多催化体系中, 部分催化剂之间的协同作用也为聚合过程中控制聚合物的性能开拓了新的前景, 而解释这些催化体系的原理也是面临的新问题。

参考文献:

- [1] Souza R F, Cadagrande Jr O L. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22, 1293.
- [2] Tominaga K, Soga K, Eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1986, 25, 271.
- [3] Ali A H, Hagerty R O, Ong S C. *EP* 503791. 1997.
- [4] Ahlers A, Kaminsky W. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1988, 9, 457.
- [5] Heiland K W, Kaminsky W. *Macromol Chem*, 1992, 193, 601.
- [6] Han T K, Choi H K, Jeung D W, Ko Y S, Woo S I. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196, 2367.
- [7] D'agnillo L, Soares J B P, Penlidis A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36, 831.
- [8] Lue C T, Crowther D J. *USP* 6207606. 2001.
- [9] Welch M B, Geerts R L, Pallackal S J, Pettijohn T M. *USP* 5534473. 1996.

- [10] Andreas W, Volker D, Walter S. EP 156018. 1992.
- [11] Andreas W, Volker D, Walter S. USP 5350817. 1994.
- [12] Jejelowo M O, Bamberger R L. Exxon Chemical Patents Inc, USP 5470811. 1995.
- [13] Ewen J A, Welborn H C Jr. USP 4530914. 1985.
- [14] Ewen J A, Welborn H C, Jr. USP 4937299. 1990.
- [15] Komon K J A, Bazan G C. Macromol Rapid Commun, 2001, 22, 467.
- [16] Ewen J A. EP 310734. 1987.
- [17] Ewen J A. USP 4975403. 1990.
- [18] Coates G W. Chem Rev, 2001, 100, 1223.
- [19] Iwao T, Takahumi M. EP 527589. 1993.
- [20] Canich J A M, Yang H W, Licciardi G F. USP 5516848. 1996.
- [21] Chien J C W, Iwamoto Y, Rausch M D, Wedler W, Winter H H. Macromolecules, 1997, 30, 3447.
- [22] Chien J C W, Iwamoto Y, Rausch M D. J Polym Sci. Part A; Polym Chem, 1999, 37, 2439.
- [23] Lopez-Linares F, Barrios A D, Ortega H, et al. J Mol Catal A, 2000, 159, 269.
- [24] Welborn H C Jr. USP 4701432. 1987.
- [25] Mink R I, Nowlin T E, Schregemberger S D, et al. USP 5614456. 1997.
- [26] Cho H S, Choi Y H, Lee W Y. Catal Today, 2000, 63, 523.
- [27] Cho H S, Chung J S, Lee W Y. J Mol Catal, 2000, 159, 203.
- [28] Chung J S, Cho H S, Ko Y G, Lee W Y. J Mol Catal, 1999, 144, 61.
- [29] Lopez-Linares F, Barrios A D, Ortega H, et al. J Mol Catal A: Chem, 2000, 179, 87.
- [30] Killian C M, Machenzie P B, Lavoie G G, et al. Eastman Chemical Company, US 6620896. 2003.
- [31] Pettijohn T M. USP 5182244. 1993.
- [32] Mecking S. Macromol. Rapid Commun, 1999, 20, 139.
- [33] Mecking S. WP 38228. 1998.
- [34] Galli P, Collina G, Sgarzi P, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 66, 1831.
- [35] Liu J G, Dong J Y. Macromolecules, 2004, 37, 6275.

Research and Application of Binary or Multi-Component Catalyst Systems Containing Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization

NIU Hui^{1,2}, DONG Jin-Yong^{*1}

(1. Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences Beijing 100080, China;

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

Abstract: The article comments on the research and application of binary or multi-component catalyst systems containing metallocene catalysts for olefin polymerization. These catalyst systems are generally used to produce polyolefins having broad molecular weight distributions, especially polyethylene. Some systems are used to produce branched or block polymers. Till now, binary or multi-component catalyst systems have been emerging as an important tool for molecular tailoring and material design.

Key words: Metallocene catalyst; Binary catalyst systems; Multi-catalyst systems