

烯烃聚合均相催化剂研究进展

王 齐 封麟先

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州, 310027)

提要 均相催化剂产生于50年代末期,但由于活性很低而未引起重视,80年代初,由于发现MAO具有良好的助催化能力而使均相催化剂得到了很大发展,涌现了多种催化体系,广泛地使 α -烯烃及其衍生物立体选择性聚合,开辟了配位聚合研究的新领域。本文对均相催化剂的产生、发展及现状作了综合评述。

关键词 均相催化剂, 立体选择性聚合, 聚烯烃

1 前言

80年代以来,均相催化剂的研究受到了科学界和工业界的广泛重视。在10多年的时间里,开发出了多种均相催化体系,分别使乙烯、丙烯等 α -烯烃及其衍生物立体选择性聚合,得到了一些新的聚合物。

$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_2\text{X}$ 是第一个均相催化剂^[1],可以使乙烯聚合而对丙烯无活性。后来发现,在该体系中加入少量水可以大大提高催化剂的活性^[2],研究表明,加入的水会使烷基铝部分水解,生成烷氧基铝的齐聚物^[3]。Sinn和Kaminsky等人^[4,6]将甲氧基铝的齐聚物(MAO)直接加入到 Cp_2TiCl_2 中,共同催化聚合反应,使其对乙烯的催化效率提高了近千倍,同时该催化体系也可以催化丙烯聚合,但得到的是无规聚丙烯。

1985年前后,Kaminsky^[6]和Ewen^[7]分别发现了具有手性的 $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{rac-Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ 在MAO的活化下可以使丙烯等规聚合。这是一个重大突破,它说明均相催化剂在聚烯烃工业方面有巨大的潜力。此后,又相继找到了一些新的具有立体选择性的催化体系,它们可以使丙烯间规聚合^[8],苯乙烯间规聚合^[9-12],环烯烃^[13]、非共轭二烯烃^[14,15]及丙烯酸酯^[16,17]等聚合,大大拓宽了配位聚合的研究领域。

均相催化体系同经典的Ziegler-Natta催化体系相比,最显著的特征是具有单一的催化中心,这个特征使其催化聚合得到的烯烃聚合物的分子量分布和组成分布具有单分散性,该类催化剂因此而具有独特的分子裁剪性(Tailing Capability),即人们可以用不同的催化剂的组合,获得所需要的分子量、分子量分布和组成分布,这样就达到设计高分子的目的,这个新概念的提出,使配位聚合的研究前进了一大步。

均相催化剂的出现给聚烯烃工业带来了深远影响。国外的大公司在这方面研究投入了相当的财力,形成了甚多的专利。Exxon、Dow、Mitsui Petrochemical等已经推出了由均相催化剂生产的商品PE,并继续深入研究丙烯的工业化前景。

2 均相催化剂的类型

就目前而言,用于催化 α -烯烃及其衍生物聚合的均相催化剂可以分为以下4种类型。



王 齐 生于1970年,安徽芜湖人。1988年开始就读于浙江大学化学系,1992年于浙江大学高分子系攻读硕士学位,1994年直接攻读博士学位,主要研究方向为烯烃配位聚合。

(1) NB 金属二茂(茚)化合物为主催化剂。过量 MAO 为助催化剂的两组分催化体系^[4,7,18~23], 其中金属原子主要为 Ti, Zr 或 Hf, 配体主要为环戊二烯基(Cp)、茚基(Ind)和四氢茚基(IndH₄), 根据配体又可以分为桥联和非桥联两类。非桥联的催化体系主要用于乙烯聚合和丙烯无规聚合, 如 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$; 桥联的催化体系可以使丙烯等 α -烯烃立体选择性聚合, 如 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 。

(2) NB 金属二茂(茚)金属化合物与化学计量的引发剂组成两组分催化体系。其中引发剂可以是 $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_2\text{NH}^+)(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-)]^{[24,25]}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-)^{[26,27]}$ 或 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{[28,29]}$ 等。引发剂的作用在于获得一个烷基, 提供合适的对离子, 促进形成阳离子型的二茂(茚)催化中心, 所以又可称离子型均相催化剂。这一类催化剂不仅可以使丙烯等规聚合, 而且还可以使丙烯酸酯, 非共轭二烯烃, 以及含有极性官能团的烯烃进行立体选择性聚合。

(3) 单组分催化剂。它们是 NB 金属二茂(茚)化合物的路易斯碱加成物^[30~32], 如 $[(\text{Cp}_2\text{MCH}_3^+)(\text{B}(\text{R})(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-)]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}; \text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{CH}_3$) 它对烯烃有很大活性; 也可以是 NB 金属或镧系金属的二茂(茚)化合物^[33~35], 如 $\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{CH}_3 \cdot \text{Ether}$, $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{MH})_2$ ($\text{M} = \text{Lu}, \text{Yb}$); 以及非茂型的催化剂, 如 $[\text{rac} - \text{Me}_2\text{Si} - (2 - \text{SiMe}_3 - 4 - \text{CMe}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{YR}]^{[35]}$ 等。

(4) 最近, Soga^[38], Kaminsky^[37] 等人, 将第一类均相催化剂负载到 Al_2O_3 , SiO_2 , MgCl_2 , CaF_2 , MgF_2 , AlF_3 等载体上, 得到了新型的负载型催化剂。严格地讲, 它已不属于均相催化剂, 但因其具有一些特殊的性质, 所以仍将它一并列出。

3 均相催化剂的催化行为

3.1 双组分均相催化体系

第一类均相催化剂出现最早, 并随着对丙烯等规聚合研究不断地发展起来, 这方面的文献和专利最多。早期的催化体系是非桥联的二

茂(茚)体系, 后期主要是桥联的二茂(茚)体系。

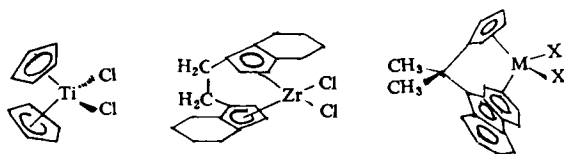


图 1

图 2

图 3

Cp_2TiCl_2 $\text{rac} - \text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ $(i - \text{Pr} - \text{Cp} - \text{Flu})\text{MCl}_2$

1980 年 Sinn 和 Kaminsky^[4] 提出了第一个催化体系: $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (图 1), 它可使乙烯很好地聚合, 但只得到无规聚丙烯。5 年之后, Kaminsky^[6] 报道了第一个使丙烯等规聚合的催化剂: $\text{rac} - \text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (图 2), 该催化剂对丙烯有很高的催化活性和立体选择性, 所得聚丙烯的分子量分布、甲苯可溶物、等规度等指标都优于目前的商品聚丙烯, 但其分子量和熔点不够高, 为了获得高分子量的催化体系, 人们主要采用了改变桥的结构和对配体进行化学修饰两种方法。

首先是发现用二甲基硅替换亚乙基作桥^[39], 可以明显地提高催化效率和分子量, 但熔点还是不及商品等规聚丙烯。其次, 通过化学修饰的方法使催化剂的催化性能得到了显著改善, 许多人在这方面作了研究, 其中 Brintzinger^[40] 和 Spaleck^[41] 作了系统研究, 得出了相近的结论。

Brintzinger^[40] 研究了不同取代的 C 桥联二茂锆体系后认为, 2α 位甲基取代对催化剂的立体选择性有重大影响, 可显著抑制丙烯的“2-1”插入及其引起的“1-3”插入; 4β 位取代, 烷基体积越大, 立体选择性越高, 其中以特丁基的效果最佳(图 4)。

Spaleck^[41] 对硅桥联二茚催化体系的取代影响进行了研究(图 5) 结果表明, 2α 位甲基取代后分子量提高了 5 倍, 而且 4 位(苯环上)的取代也使分子量有额外的提高。对催化剂的晶体结构研究表明, 影响该体系催化性能的主要是电子效应, 而不是立体效应。作者认为, 烷基取代后, 催化中心 Zr 原子的 Lewis 酸性减弱,

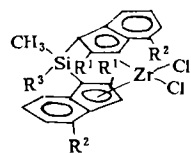
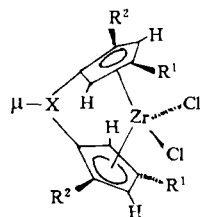


图 4 取代桥联二茂锆 $\mu-x$ -桥键;
图 5 取代硅桥二茂锆
 R^1, R^2, R^3 —不同烷基
 R^1, R^2 —不同烷基

使其夺取 $\beta-H$ 的能力减小,链终止的机会亦减小,因而其分子量增加了。多烷基取代加强了这种效应,当六元环的芳性减弱时,会使这种效应减弱。与这种解释相一致的是,5-Cl 取代的催化剂得到了低分子量的聚丙烯,作者认为立体效应还是存在的,但不显著。目前已经工业化的均相催化剂就是 2,4 位取代的硅桥联二茂锆体系。

除了等规聚丙烯催化体系外,Ewen^[8]报道了含 Zr 和 Hf 的间规聚丙烯催化体系(*i*-Pr-Cp-Flu)MCl₂/MAO(M=Hf,Zr)(图 3)Chien 和 Rausch^[42,43]先后用 *rac*-[CH₃CH(C₅Me₄)(Ind)TiCl₂]/MAO 和 *rac*-[CH₃CH(C₅Me₄)(Ind)TiMe₂]/MAO 合成了聚丙烯热塑性弹性体。DSC 分析表明该聚合物有两个转变温度,说明这种聚丙烯是等规链段和无规链段的嵌段共聚物,这是第一例只含一种单体的热塑性弹性体。

此类催化剂还可以使其他一些单体聚合。Zambelli 等人^[10]用 Cp₂TiCl₂/MAO 使对氯苯乙烯,苯乙烯及对甲基苯乙烯间规均聚和共聚;此外,还可以使丁二烯,异戊二烯进行 1,4-顺式聚合。Kaminsky^[13]用 Et(Ind)₂ZrCl₂ 和 Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 在甲苯中分别使环戊烯,降冰片烯和二甲桥八氢萘进行了等规均聚与共聚,且不发生开环副反应。所得材料的结晶度很高,有很好的耐热性,可用作光盘和光纤材料。Waymouth^[14]用 Cp₂ZrX₂(X=Cl,Me)/MAO 在甲苯中使 1,5-己二烯成环聚合,环化程度相

当高,在低温下(-78℃)获得了第一例聚(亚甲基-反式-1,3-环戊烷)。

人们对此类催化剂与聚合物的微观结构之间的关系作了详细研究。Ewen^[7]指出,非手性均相催化体系,如 Cp₂TiPh₂/MAO 合成的等规聚丙烯有如 a 的结构(图 6),表明链增长反应是受活性链控制的;而非均相催化剂所得的等规聚丙烯具有结构 b,为活性中心控制增长反应。桥联的二茂金属催化体系是活性中心控制,外消旋体生成等规聚丙烯,而内消旋体生成无规聚丙烯。聚合中的增长反应是“1-2”顺式加成;链终止反应主要是 $\beta-H$ 转移反应,Ewen^[8]还研究了使丙烯间规聚合的催化体系,指出聚合物链的迁移使催化剂的活性中心发生立体异构;因而形成了间规结构;活性中心控制链增长反应,形成了 mm 二元组,这与 VCl₄/AlEt₂Cl^[44]在 -50℃生成具有 …… rrrrmrrrrr ……结构的间规聚丙烯不同。

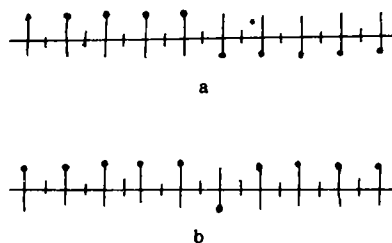


图 6 等规聚丙烯 a(活性链控制模型)和 b(活性中心控制模型)

Chien 等人^[42,43]在研究聚丙烯热塑性弹性体形成的机理时认为,单一催化中心的均相催化剂在立体化学上并不是唯一的,不对称取代的催化剂可以形成两个立体异构的催化中心,这两个催化中心可以相互转化,共同催化聚合反应(图 7)进而生成等规和不等规聚的链段,形成嵌段共聚物。

第一类均相催化剂发展至今,已较为成熟,在 α -烯烃聚合中取得了很好的成绩,但催化剂合成中需要分离对映异构体及大量 MAO 的使用仍是一个局限。

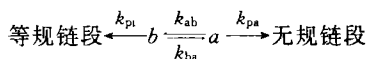
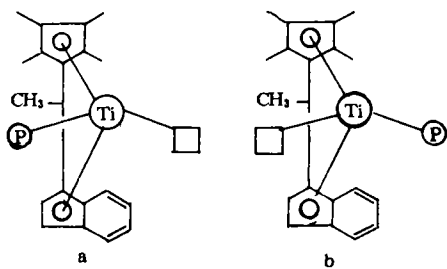


图 7 聚丙烯热塑性弹性体形成机理

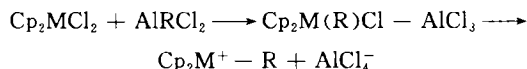
k_{pi} , k_{pa} 分别为等规及无规链段的的增长速率常数;

Ⓟ—聚合物增长链

3.2 双组分离子型均相催化体系

离子型催化体系是在认识催化中心的本质的过程中逐渐发展起来的,在研究均相催化体系 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_2\text{Cl}$ 的聚合机理时, Breslow 和 Newburg^[43] 最早提出钛是以 $\text{Ti}(\text{IV})$ 形式催化聚合反应的。Clauss 和 Bestain^[45] 也有相似的推断,并得到了 Sinn 和 Patat^[46] 等人的证实。根据 Herrici - Olive 的 ESR 研究^[47]。聚合速率随 $\text{Ti}(\text{III})$ 的 ESR 信号增加而降低, Dyachkovski 等人^[48] 认为聚合物链增长时,单体在钛的阳离子上插入, $[\text{Cp}_2\text{TiR}]^+$ 可能是聚合的活性中心,并用电极检测到,但这只能说明钛阳离子的存在,而不能说明其是真正的活性中心。

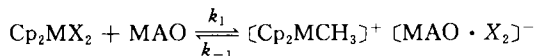
Jordan^[49] 认为阳离子催化活性中心是经过烷基化和去卤反应形成的:



该阳离子是 14 电子体系,电子不饱和使其有很强的配位性,它经烯烃配位后形成 16 电子稳定体系,再进行插入反应。

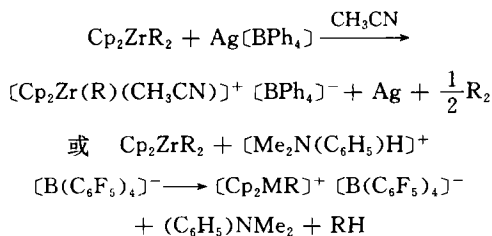
由于该阳离子有很高的反应活性,配体交换反应和还原反应,大量烷基铝的使用使直接得到该阳离子较困难。

此后,人们研究了 MAO 的助催化作用,认为其作用也是促进阳离子催化中心的形成^[50]:



因为该平衡反应的 k_1 非常小,所以需要使用大量 MAO,一般的烷基铝的活性太低是因为它们的酸性不够强。

为了直接获得阳离子的催化中心 $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$,人们采用了新方法,用硼酸盐作引发剂获得了非 MAO 的阳离子活性中心^[23,25]:



Jordan^[51] 用这种方法首先获得了无溶剂配位的阳离子 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2 - \text{CH}_2\text{Ph})]^+$,并在低温下用 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 直接观察到了,它可以在温和条件下在二氯甲烷中聚合乙烯。

最近, Marks^[52] 采用固体 CPMAS - NMR 技术,第一次直接观察到了乙烯在 MAO 活化的二茂锆阳离子上的插入反应,从而更加确认阳离子是均相催化体系的催化中心, Pellecchia^[53] 合成了第一个非茂型阳离子化合物 $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]^+ [\text{B}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$,该离子化合物可以使乙烯的丙烯聚合,这说明了阳离子催化中心不仅仅局限于茂类催化体系。

用化学计量的引发剂代替大量 MAO,不仅形成了新的离子型催化体系,更重要的是简化了催化体系,使人们对均相催化剂的认识更加深入。

早期的离子型催化剂多以 $[\text{BPh}_4]^-$ 为对离子^[54~59],它们只对乙烯有中等活性,不能使丙烯进行等规聚合^[59,60],后来发现以 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 为对离子的催化体系有更好的催化性质,活性高且能使丙烯等规聚合, Chien^[27] 等人报道用 $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 合成了高等规度的聚丙烯,熔点可达 160°C ,等规聚丙烯含量达 96.3%。

离子型催化剂还可使其他一些单体聚合,

Waymouth^[15]用 $Cp_2^*ZrMe_2/B(C_6F_5)_3$ 在甲苯中使不对称的 2-甲基-1,5-己二烯成环聚合, 生成了反式聚[亚甲基-1,3-(1-甲基环戊烷)]。Collins^[16]用 $[Cp_2ZrMe(THF)]^+[BPh_4]^-$ 使 MMA 进行高转化率的聚合, 所得的 PMMA 分子量分布很窄(1.2~1.4), 作者认为聚合过程与基团转移聚合反应相类似, Waymouth^[61]还用 $[Cp_2^*ZrMe_2]^+ X^- [X = B(C_6F_5)_4, CH_3B(C_6F_5)_3]$ 使含有官能团的 4-三甲基硅氧基-1,6-庚二烯(A)、5-特丁基二甲基硅氧基-1-戊烯(B)和 5-N,N'二异丙基-1-戊烯(C)聚合, 其中单体 A 发生成环聚合, 产物经酸解得到聚(亚甲基-3,5-环己醇-1), 可溶于 DMF, DMSO 和吡啶, 单体 C 的聚合物经酸解后为水溶性的聚季胺盐。

离子型催化体系可以使极性单体聚合, 拓宽了均相催化剂的应用范围, 将有利于聚烯烃的改性和功能化。

3.3 单组分均相催化体系

单组分催化剂的出现为聚合机理的研究提供了很好的模型化合物, 因为其组成单一, 催化中心较前两类简单。Bercaw^[3]合成了含钪的化合物, 由于立体效应, 该化合物只有外消旋体, 且较稳定。在催化聚合反应时, 催化中心在立体化学上也是唯一的, 这给聚合过程的研究带来了便利, 可以此为基础研究各种因素对聚合的影响, 该催化剂可以使丙烯、丁烯-1、戊烯-1 和己烯-1 聚合, 由于此类催化剂结构十分复杂, 合成较为困难, 无法实际应用。

3.4 新型负载型催化体系

第四类负载型催化剂是新旧体系的复合体。据 Soga^[38]和 Kaminsky^[37]的初步研究, 这类催化剂可以在减少 MAO 的用量或不用 MAO 的情况下, 得到高熔点的等规聚丙烯, 但催化效率不高, 这方面的研究刚刚开始, 可能会有较好的发展前景。

4 结语

均相催化剂经过 10 年的发展, 已经达到相当的深度和广度, 并在工业化方面取得了突破性进展, 构成了新一代聚烯烃催化剂的基础。由于其单一催化中心的独特性, 使其研究价值超过了经典的 Ziegler-Natta 催化剂。由均相催化剂得到的聚烯烃材料也呈现出许多独特的理化性能, 它标志着聚烯烃工业新的革命。

虽然均相催化剂得到了广泛研究, 但仍有许多方面才刚刚开始, 如 MAO 在催化聚合中的作用; 影响离子型催化剂的因素; 聚合动力学方面等仍有待研究。我们应该利用现有条件, 在这方面开展一些工作, 跟上配位聚合研究发展的潮流。

5 参考文献

- 1 Breslow D S, Newburg N R. *J Am Chem Soc*, 1957, (79):5072
- 2 Reichert K H, Meyer K R. *Makromol Chem*, 1973, (169):173
- 3 Grogorjan E A, Dyachkovskii F S, Shilov A E. *Vysokomol Soedin*, 1965, (7):145
- 4 Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H J, Woldt R. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1980, (19):390
- 5 Sinn H, Kaminsky W. *Adv Organomet Chem*, 1980, (18):99
- 6 Kaminsky W, Kulper K, Brintzinger H H, Wild F R W. *Angew Chem*, 1985, (97):507
- 7 Ewen J A. *J Am Chem Soc*, 1984, (106):6355
- 8 Ewen J A, Jones R L, Razari A, Ferrara J D. *J Am Chem Soc*, 1988, (110):6255
- 9 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1986, (19):2465
- 10 Zambelli A, Pellicchia C, Oliva L, Longo P, Grassi A. *Makromol Chem*, 1991, (192):223
- 11 Zambelli A, Oliva L, Pellicchia C. *Macromolecules*, 1989, (23):104
- 12 Oliva L, Pellicchia C, Zambelli A. *Macromolecules*, 1989, (22):2129
- 13 Kaminsky W, Bark A, Steiger R. *Journ Mol Catalys*, 1992, (74):109
- 14 Resconi L, Waymouth R M. *J Am chem Soc*, 1990,

Cp* : 五甲基环戊二烯基。

- (112):4953
- 15 Kesti M R, Waymouth R M. *J Am Chem Soc*, 1992, (114):3565
- 16 Collins S, Ward D G. *J Am Chem Soc*, 1992, (114):5460
- 17 Yasuda H, Yamamoto H, Yokota K, Miyake Shigenobu, Nakamura A. *J Am Chem Soc*, 1992, (114):4908
- 18 Rieger B, Mu X, Mallin D T, Rausch M D, Chien J C W. *Macromolecules*, 1990, (23):3559
- 19 Erker G, Nolte R, Aul R, Wilker S, Kruger C, Noe R. *J Am Chem Soc*, 1991, (113):7594
- 20 Chien J C W, Llinas G H, Rausch M D, Lin G Y, Winter H H. *J Am Chem Soc*, 1991, (113):8569
- 21 Soga K, Shiono T, Takemura S, Kaminsky W. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, (8):305
- 22 Ewen J A, Haspelslagh L, Atwood J L, Zhang H. *J Am Chem Soc*, 1987, (109):6544
- 23 Ewen J A, Elder M J, Jones R L, Haspelslagh L, Atwood J L, Bott S G, Robinson K. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, (48/49):253
- 24 Hlatky G G, Turner H W, Eckman R R. *J Am Chem Soc*, 1989, (111):2728
- 25 Turner H W. *European Patent Application 277004*. 1988
- 26 Ewen J A, Elder M J. *European Patent Application*, 426638. 1991
- 27 Chien J C W, Tsai W M, Rausch M D. *J Am Chem Soc*, 1991, (113):8570
- 28 Ewen J A, Elder M J. *European Patent Application*, 427697. 1991
- 29 Yang X, Stern C L, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1991, (113):3623
- 30 Jordan R F, Bradley P, Baenziger N C, Lapointe R E. *J Am Chem Soc*, 1990, (112):1289
- 31 Jordan R F, Lapointe R E, Bradley P K, Baenziger N. *Organometallics* 1989, (8):2892
- 32 Eshuis J J W, Tan Y Y, Meetsma A, Teuben J H, Renkema J, Evens G G. *Organometallics*, 1992, (11):362
- 33 Watson P L. *J Am Chem Soc*, 1982, (104):337
- 34 Burger B J, Thompson M E, Cotter W D, Bercaw J E. *J Am Chem Soc*, 1990, (112):1566
- 35 Jeske G, Lauke H, Mauermann H, Sweptson P N, Schumann H, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1985, (107):8091
- 36 Coughlin E B, Bercaw J E. *J Am Chem Soc*, 1992, (114):7606
- 37 Kaminsky W, Remmer F. *Makromol. Chem Rapid Commun*, 1993, (14):239
- 38 Soga K, Kaminaka M. *Makromol Chem*, 1993(194):1745
- 39 Spaleck W, Antberg M, Dolle V, Klein R, Rohrman J, Winter A. *New J Chem*, 1990, (14):499
- 40 Roll N, Brintzinger H H, Rieger B, Zolk R. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1990, (29):279
- 41 Spaleck W, Antberg M, Rohrman J, Winter A, Bachmann B, Kiprof P, Behm J, Herrmann W A. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1992, (31):1347
- 42 Mallin D T, Rausch M D, Lin Y G, Dong S, Chien J C W. *J Am Chem Soc*, 1991(112):2030
- 43 Chien J C W, Llinas G H, Rausch M D, Lin G Y, Winter H H. *J Am Chem Soc*, 1991, (113):8569
- 44 Zambelli A, Locatelli P, Provasodi A, Ferro D R. *Macromolecules*, 1980, (13):267
- 45 Clauss K, Bestian H. *Justus Liebig. Ann Chem*, 1962, (654):8
- 46 Sinn H, Patat F. *Angew Chem*, 1963, (75):805
- 47 Henrici-Olive G, Olive S. *Angew Chem*, 1967, (79):764
- 48 Dyachkovskii F S, Shilova A K, Shilov A E. *J Polym Sci*, 1967, (16):2333
- 49 Jordan R F. *J Chem Educ*, 1988, (65):285
- 50 Pellicchia C, Proto A, Longo P. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1992, (13):277
- 51 Jordan R F, Lapointe R E, Bajgur C S. *J Am Chem Soc*, 1987, (109):4111
- 52 Sishta C, Hathorn R M, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1992, (114):1112
- 53 Pellicchia C, Grassi A, Immirzi A. *J Am Chem Soc*, 1993, (115):1160
- 54 Jordan R F, Bajgur C S, Willett R. *J Am Chem Soc*, 1986, (108):7410
- 55 Hedden D, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1988, (110):1674
- 56 Taube R, Krukowka L. *J Organomet Chem*, 1988, (347):C9
- 57 Bochmann M, Jaggar A J, Nicholls J C. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1990, (29):780
- 58 Jordan R F, La Pointe R E, Baenziger N C. *Organometallics*, 1990, (9):1593
- 59 Jordan R F, Dasher W E, Echols S F. *J Am Chem Soc*, 1986, (108):1718
- 60 Yang X, Stern C L, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1991, (113):3623
- 61 Kesti M R, Coates G W, Waymouth R W. *J Am Chem Soc*, 1992, (114):9680

(下转第 55 页)

8 参考文献

- 1 Imoto M. J of Appl Polym Sci, 1979, 24, 1073
- 2 Moroi S. Fed Proc Suppl, 1964, 15, 24
- 3 Paxton T R. J of Colloid and Interface, Sci, 1972, 35, 77
- 4 伊藤博. 化学和化工(日), 1974, 27, 84
- 5 镰田景一. 日本公开特许公报, 昭 61 - 247716, 1986. 11. 5
- 6 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 63 - 117017, 1988. 5. 21
- 7 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 58 - 179256, 1983. 10. 20
- 8 伊藤博. 日本公开特许公报, 昭 60 - 163867, 1985. 8. 26
- 9 奴间伸茂. 日本公开特许公报, 平 1 - 108242, 1989. 4. 25
- 10 马培华. 贵州大学学报(自然科学版), 1994, (4)
- 11 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 2 - 129160, 1990. 5. 17
- 12 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 2 - 129209, 1990. 5. 17
- 13 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 2 - 215751, 1990. 8. 28
- 14 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 64 - 9966, 1989. 1. 13
- 15 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 64 - 11110, 1989. 1. 13
- 16 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 1 - 249815, 1989. 10. 5
- 17 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 58 - 174408, 1983. 10. 13
- 18 伊藤博. 日本公开特许公报, 昭 60 - 168705, 1985. 9. 2
- 19 伊藤博. 日本公开特许公报, 昭 60 - 168706, 1985. 9. 2
- 20 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 4 - 1201, 1992. 1. 6
- 21 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 平 3 - 273012, 1991. 12. 4
- 22 古屋せつ子. 日本公开特许公报, 昭 60 - 208336, 1985. 10. 19
- 23 伊藤昭二. 日本公开特许公报, 昭 61 - 66707, 1986. 4. 5
- 24 松本鹤义. 日本公开特许公报, 平 2 - 51548, 1990. 2. 21
- 25 冈部丰. 日本公开特许公报, 平 3 - 233490, 1991. 10. 17

Transparency - Opalescence Thermoreversible Polymers and Its Application

Tao Zhu, Ma Peihua, Liu Min

(Institute of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang, 550025)

Summary Based on a brief introduction of Transparency - Opalescence Thermoreversible polymers, heat - sensitive property, synthesis, some application and outlook of poly (methyl) acrylamides occurred in last decade are emphatically described.

Key words Transparency - Opalescence Thermoreversible Polymers, Heat sensitive properties

(上接第 39 页)

Development in Homogeneous Ziegler - Natta Catalysts

Wang Qi, Feng Linxian

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary Homogeneous Ziegler - Natta catalysts have been known since 1950s, but they have very low activities at that time. In 1980, it was found that using of oligomeric methylaluminumoxane (MAO) as cocatalyst significantly increase the activity of the catalysts. The discovery made Ziegler - Natta catalysts in a state of renaissance and many new catalyst systems appear which can stereoselectively polymerize α -olefins and their derives. In this paper we present a review on the formation and development of homogeneous Ziegler - Natta catalysts.

Key words Homogeneous Ziegler - Natta catalyst, Stereoselectively polymerization, Poly - olefins