

烯烃聚合均相催化剂的特点及结构特征(下)

苏立明 贺大为

(中国科学院化学研究所,北京,100080)

3 烯烃均相催化剂的结构特点及其催化性能

催化剂分子一般由中心金属原子及配体组成。中心金属原子主要为 Ti、Zr、Hf。一般的来说,Zr 系催化剂显示较高的活性,Hf 系则分子量稍高但活性低很多,Ti 系则介于二者之间,Hf 系聚合时分子量随温度变化不大(50℃以下聚合时分子量较 Zr 系低,50℃以上聚合时则高于 Zr 系),Ti 系则是聚合活性随温度变化不大(低温时 Ti 系活性高于 Zr 系,高温时则低于 Zr 系),基于这些原因,Zr 系最为常用^[46~48]。也有人用其他金属,如 Cr、Mn、W 及稀土金属 La、Ce、Lu^[15]等。配体可以是桥链结构与非桥链结构。

3.1 非桥链结构催化剂

该类催化剂分含茂配体与非茂配体催化剂。

非茂配体催化剂,如 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{MAO}$ 可催化苯乙烯间规聚合^[49];Exxon 公司合成的 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 可使丙烯等规聚合^[50];含乙酰丙酮配体的 $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 可催化乙烯^[51]、 α -烯烃^[52]、苯乙烯^[53]聚合。

茂类催化剂以 $(\text{Cp})_2\text{MCl}_2$ (其中 Cp 为环戊二烯基,M 为 Ti、Zr、Hf)最为常见,其中尤以 $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 最常用,有必要对其结构加以说明。由于金属原子上存在两个 $\text{Zr}-\text{Cl}\sigma$ 键,金属原子与两个茂环中心存在一个弯曲角 θ (bending angle)约 140° ,两个茂环平面并非平行而是存在一个约 40° 的两面角,整个催化剂分子呈 C_{2v} 对称^[54]。人们在其基础上通过变化取代基及中心金属原子合成了如图 3 所示的一系列催化

剂,有人^[55]对 $(\text{CpR})_2\text{ZrCl}_2/\text{EAO}$ 催化乙烯聚合活性随取代基 R 变化规律作了量化研究。

二茛基二氯化锆也能催化烯烃聚合^[56]。在催化乙烯聚合时分子量是二氯二茂锆的 3 倍,活性则略低。

单茂类金属化合物也可催化烯烃聚合,在催化苯乙烯聚合时具有优势。如 $[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3/\text{MAO}$ ^[57]催化苯乙烯间规聚合,间规度 $SI > 92\%$ 。

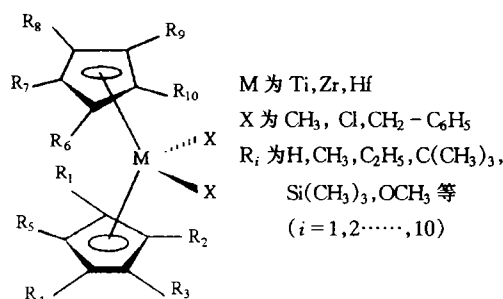


图 3 Cp_2ZrCl_2 及其衍生的一系列催化剂

3.2 桥链结构催化剂

这一类结构的催化剂最早由 Brintzinger 及其同事合成^[58~60],是当前研究领域最感兴趣的,与桥链相连的配位基团可以是环戊二烯基、茛基、茛基及其他有机基团。人们通过变换桥链或改变与桥链相连的配位基团以及变化配位基团上的取代基来改变配体的分子结构,设计出不同的催化剂分子,通过其空间效应或电子效应的差别调控聚合物结构。在桥链结构催化剂中,尤以柄型金属茂(ansa-Metallocene)最为常用。由于茂环上的取代基及桥链结构的不同,柄型金属茂可以是 C_s 、 C_2 或 C_1 对称结构。

3.2.1 桥链的改变 桥链不仅为配合物提供立构刚性构象,也决定了过渡金属原子与两个

茂环之间的键长,及其弯曲角度(bending angle) θ 与对称性,因而影响催化剂的活性及立体专一性。桥的变化对催化剂的性能有很大的影响,因为桥原子的大小、桥链的长短及桥原子的电子结构将会引起催化剂的空间排列、电子结构以及手征性的变化。桥链的改变可通过种种方式达到,即变换桥原子及其上的取代基以及改变桥链的长短。

(1) 碳桥催化剂 不少人进行过该种桥链催化剂的探索,Brintzinger 等合成了一 CH_2 — CH_2 — CH_2 —桥链的双茚基化合物^[61],桥长为 4 个键长,结果发现它对丙烯聚合无活性。分析认为长的桥链导致两个茚环几乎平行,空隙较小,不利于 α -烯烃的插入,而他合成的亚乙基桥的双茚基化合物^[58,59]能使丙烯等规聚合。Hoechst 公司合成了桥上仅一个碳原子的 $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{Cp}, \text{Ind}]\text{ZrCl}_2$ ^[62]等一系列催化剂,探讨手性与立体选择性的关系,发现手性是立体选择性的必要但非充分条件。也有人在变换桥原子上的取代基方面进行探索,Rieger^[65]合成了 1,2-亚环己基桥双茚基化合物,其桥长与亚乙基桥一样都是 3 个键,但桥原子与其上的取代基构成了一个六元环,该催化剂能催化丙烯等规聚合,但其选择性不如亚乙基桥者。也有人用 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -取代亚乙基桥上一个氢原子,发现其催化效果也不理想^[66]。值得一提的所有碳桥催化剂中,最有应用价值的当属 Ewen 等^[63]合成的桥上仅一个碳原子的 2,2-亚丙基桥茂基茚基化合物,该催化剂能使丙烯间规聚合,在催化空间位阻大的烯烃(如降冰片烯)与乙烯共聚合时,竞聚率较高且能使共单体均匀地分布在聚合物链上^[10]。最近,有人在此基础上合成了 $(\text{Ph})_2\text{C}[\text{Cp}, \text{Flu}]\text{ZrCl}_2$ ^[64](Flu 为茚基)进行间规聚合研究。

(2) 硅桥催化剂 Herrmann 及 Hoechst 公司最早合成了二甲基硅桥双茚基二氯化锆,结构如图 4 左所示,发现其对丙烯聚合时分子量

较亚乙基桥者高^[67]。随后他们将硅桥上的甲基分别用乙基、苯基等取代合成了二乙基硅桥、二苯基硅桥、甲苯基硅桥的双茚基催化剂^[68]。

Chien^[69]等变换硅桥上的取代基合成了图 4 右所示结构的催化剂,发现该催化剂用烷基铝烷基化后,在 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 助催化下,在 $-55 \sim 70^\circ\text{C}$ 范围内催化丙烯聚合时活性能保持在 $10^7 \sim 10^8 \text{gPP/molZr} \cdot \text{h}$,所得聚丙烯等规度达 99.4%,熔点 164.3°C ,分子量达 350000。

也有人在桥链长短上进行了修饰,合成了一 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ —桥链双茚基化合物,发现其催化性能不如二甲基硅桥者^[70]。

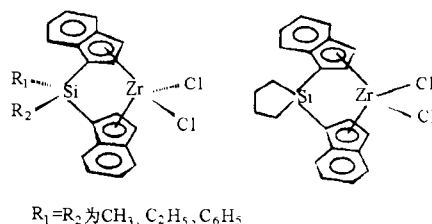


图 4 硅桥催化剂

(3) 杂桥 桥原子由一种以上的原子构成者,称之为杂桥。

Herrmann 等合成了长的硅碳杂桥 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ —的双茚基化合物,聚合实验表明它只对乙烯有活性,而对丙烯无活性^[67]。最近也有人合成了硅杂桥的双环戊二烯基二氯化钛,其桥链为一 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ —^[71]。

(4) 其他原子桥 Hoechst 公司合成了 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ^[68],发现其催化烯烃聚合时分子量比二甲基硅桥高很多。在此基础上,Chien^[72]等合成了一种锆桥化合物,结构如图 5 所示,桥上接了一些空间位阻较大的基团,旨在利用空间效应,以增加催化剂外消旋体(racimate)的产率,结果发现外消旋体与内消旋体的转化率比高达 7:1,其外消旋体阳离子化后催化丙烯聚合在相当宽的温度范围内具有很

高的活性及等规度,聚合物分子量近 100 万。

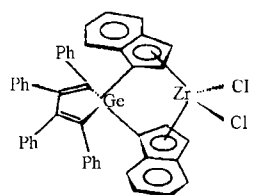
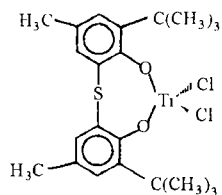


图 5 锆桥催化剂

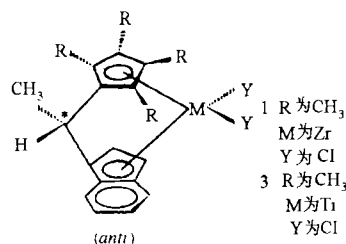
图 6 硫桥非茂催化剂
(TBP) Ti_2Cl_2

Kakugo^[73]等报道了一种如图 6 所示的硫桥非茂配体 TBP(bidentate 2,2 - thiobis(6 - *tert* - butyl - 4 - methylphenoxy))的催化剂,如 (TBP) TiCl_2 或 (TBP) $\text{Ti}(\text{OPr})_2$,催化烯烃或苯乙烯活性很高,在催化乙烯与丙烯聚合时活性可与 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系相比,催化丙烯聚合时可得立构无规聚合物,分子量达 $6 \times 10^6 \text{ g/mol}$,催化苯乙烯时可得高度间规聚合物,催化乙烯与苯乙烯共聚时可得高度交替共聚物,还能催化共轭或非共轭的二烯烃聚合。

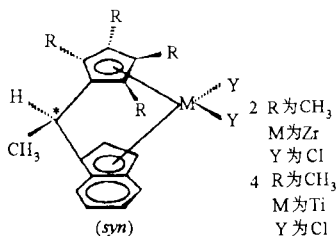
(5) 手性桥 由于与桥上碳原子相连的取代基及配位基团不一样,导致桥原子也有手性,图 7 所示的 *anti* 与 *syn* 分别存在一对对映异构体,它们是几何异构体,Chien^[74]等利用该种催化剂进行丙烯聚合获得一种具有等规与无规嵌段链结构的聚丙烯弹性体。

(6) 双桥结构催化剂 最近 Brintzin - ger^[75,76]等合成了图 8 所示的一系列双桥结构催化剂,旨在通过双桥结构增加两个茂环的二面角,考察其与立体选择性的关系。当桥链由单硅桥变成双硅桥时环平面夹角由 61° 增加到 $72^\circ \sim 73^\circ$,在催化丙烯聚合时仅具中等的等规度,桥链由亚乙基变成双亚乙基时环平面夹角由 55° 增加到 63° 。

3.2.2 配位基团的改变 配位基团是指配体中直接与金属原子相连的原子或基团,配位基团的变化自然会引起金属有机化合物的空间排列、电子结构以及手性变化,进而影响其催化性

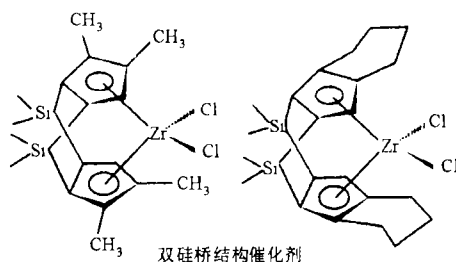


1 R 为 CH_3
M 为 Zr
Y 为 Cl
3 R 为 CH_3
M 为 Ti
Y 为 Cl

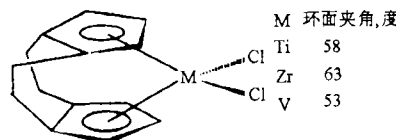


2 R 为 CH_3
M 为 Zr
Y 为 Cl
4 R 为 CH_3
M 为 Ti
Y 为 Cl

图 7 手性桥催化剂



双硅桥结构催化剂



双亚乙基桥催化剂

M 环面夹角,度
Ti 58
Zr 63
V 53

图 8 双桥链结构催化剂

能,从而达到改变聚合物材料性能的目的。配位基团主要有两大类,即茂基类(如环戊二烯基、茚基、芴基及其衍生物)以及非茂基类(如 OR 、 NR_2 等)。配位基团可通过变换类别及增减取代基而加以改变。下面主要以二甲基硅桥链配体为例说明怎样通过配位基团的改变获得性能各异的催化剂,结构如图 9 所示。

催化剂 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (化合物 1a)最早由 Hoechst 公司等人合成,现已被广为研究。

他们在其 3 位用甲基取代(化合物 1c),催化丙烯聚合时活性降至 1/3,分子量降至 2/3。数均等规链长由 50.1 降至 2.1^[77];而在 2 位上用

甲基取代时(化合物 1b),除活性降至 2/3 外,分子量增加 5 倍,等规度提高 10%;在 2 位存在甲基、4 位用异丙基取代(化合物 5)时,催化

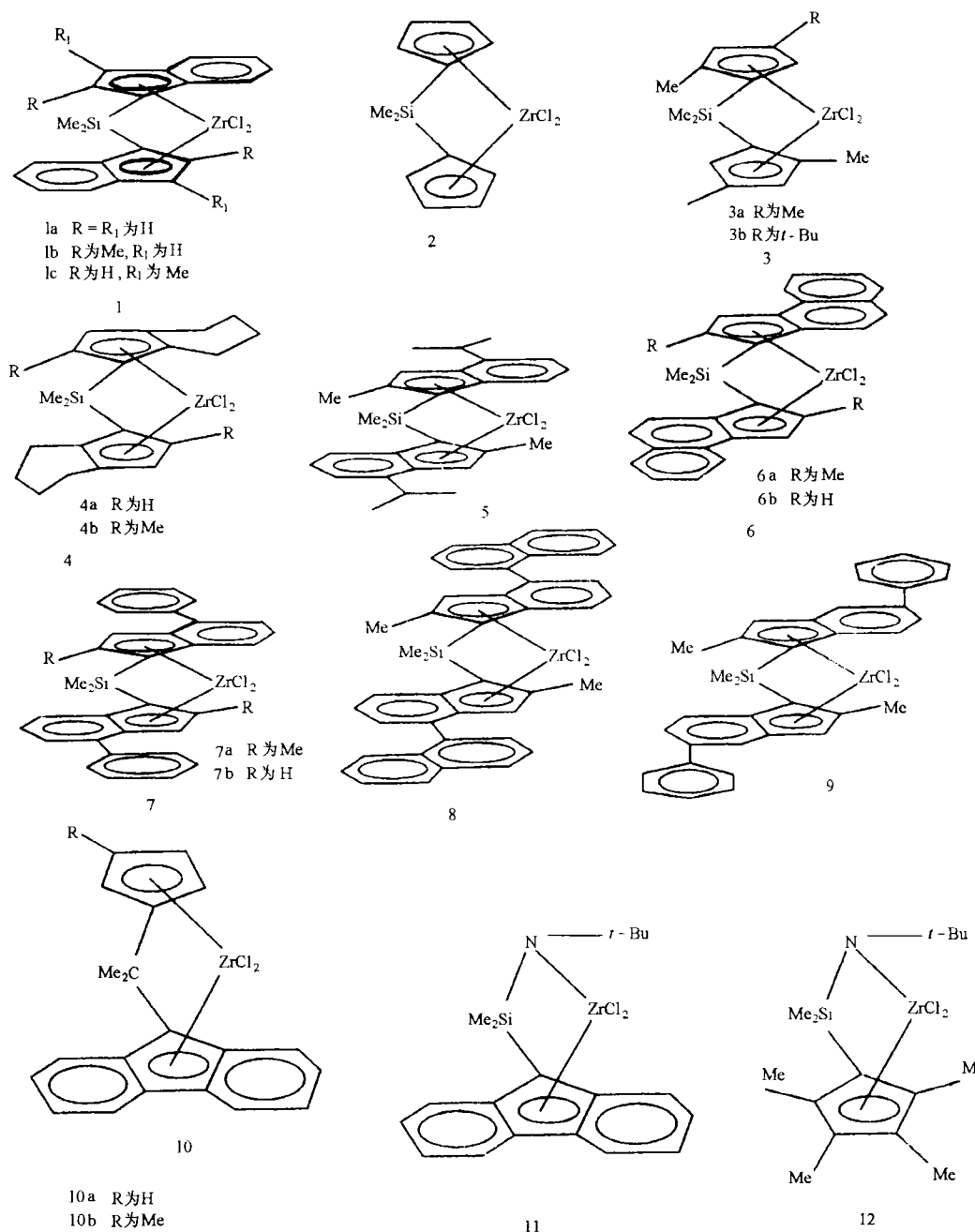


图 9 改变配位基团衍生的一系列催化剂

丙烯聚合活性提高 50%, 分子量增加 7 倍, 等规度提高 10%^[78]。

由于化合物 5 各方面的性能都非常好, 在其基础上进一步改进, 如在 4, 5 位联上苯环(化合物 6a), 其活性及分子量较化合物 5 提高 30% 以上, 分别为 1a 的 2 倍与 9 倍多; 在 4 位上用苯基取代(化合物 7a), 活性与分子量进一步提高; 在 4 位用萘基取代(化合物 8), 活性与分子量更进一步提高, 活性是 1a 的 4.5 倍, 分子量则是 1a 的 26 倍达 92000^[79,80]。

Hoechst 公司的研究者对此的最初解释是烷基的给电子效应使得中心金属原子的路易斯酸性减弱, 使其夺取 β -H 的能力减弱, 链终止的机会亦减小。因而分子量增加了, 多烷基取代加强了这种效应。Pino^[81]等通过在芳环上引入吸电子基团, 发现聚合物分子量降低, 活性减弱, 进一步证实了这一解释。然而仅用电子效应, 有几点无法解释; (1) 为什么在 3 位甲基取代时出现负效应, 如化合物 1c; (2) 在只有 4 位取代, 2 位无取代基时(如化合物 6b)分子量略低于 1a、活性略高于 1a, 同样只有 4 位取代的 7b 则是分子量略高于 1a、活性仅是 1a 的 1/4; (3) 存在 2 位甲基取代而苯基则是处在 5 位的化合物 9 较之化合物 1a 则是分子量提高 5 倍、活性却不到其 1/3。

对上述现象 Brintzinger^[80,82]则侧重于空间效应进行解释, 认为 2 位取代后阻碍了 β -H 向单体转移, 只存在向中心金属原子转移这一种链终止方式, 因而分子量增加。笔者认为茚的 2, 4 位存在一种奇异的协同效应, 使得一般情况下催化剂分子量升高与活性增强这一矛盾得以解决。由此可以看出催化剂结构与其催化性能的关系迄今缺乏完美的理论。一种各方面性能优异的催化剂的诞生, 往往靠的是机遇, 凭的是经验及实验探索, 这也给从事该领域的科学工作者留下充分发挥其创造才能的空间。

如果将化合物 1a 的苯环氢化, 所得 4a 活性仅为 1a 的 1/4, 分子量则降低了 1/3; 2 位被甲基取代所得 4b 催化丙烯聚合时活性进一步降

低, 较 4a 高一倍。

如果将 1a 的苯环去掉(即二甲基硅桥双环戊二烯基催化剂 2), 则其催化丙烯聚合活性及分子量均降低^[83], 催化剂 2 即使在催化乙烯聚合时, 其分子量也仅 28000。如果在茂环的 2, 4 位用其他基团取代(如催化剂 3a, 3b)同样能观察到聚合物分子量增加, 但不如茚基催化剂显著^[79,82,84,85]。

将配体变换成茂基与苄基的两种不同大小环形式即催化剂 10a, 它能催化丙烯间规聚合^[62], 如果茂环的 3 位被甲基取代即催化剂 10b, 则其 C_5 对称性丧失, 催化丙烯聚合则得到一种半等规聚合物^[62], 将其上的配位基团之一变换为叔丁基氨基形式即限定几何构型(constrained-geometry)催化剂 11、12, 同样具有催化丙烯间规聚合的性能。该种结构的催化剂在催化脂族烯烃与芳基烯烃共聚性能优异^[86,87]。

上述催化剂结构特点部分, 涉及的仅是存在单个金属原子的单核有机金属化合物, 也有人从事双核金属茂合成及聚合研究^[88,92]。

韩国人^[91]用 $\text{Cl}_3\text{TiCpSi}(\text{CH}_3)_2\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{CpTiCl}_3$ 催化乙烯、苯乙烯均聚及共聚研究, 苯乙烯均聚时所得 s -PS 熔点达 266.2℃, 间同指数 95.6%; 专利报道如图 10 所示结构的双核锆茂催化乙烯均聚活性高达 $1.2 \times 10^9 \text{gPE}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$, 重均分子量 116400, 分子量分布 1.67^[92]。

总之, 均相催化剂的结构具有很大的调控性, 可以选择单核有机金属化合物, 也可以选择多核有机金属化合物; 可以选择茂类金属化合物, 也可以选择非茂类有机金属化合物; 可以选

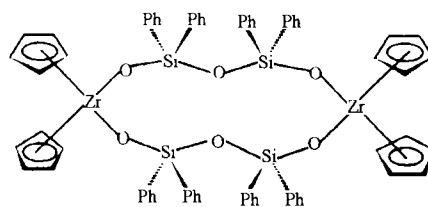


图 10 双核锆茂催化剂

择改变金属原子的种类,也可以选择改变配体进行调控。桥链结构催化剂最能体现这种调控性,通过改变中心金属原子,变换桥链或改变与桥链相连的配位基团以及变化配位基团上的取代基来改变配体的分子结构,可设计出具有不同空间效应或电子效应的催化剂分子,进而获得性能各异的烯烃聚合物。

4 参考文献

- 1 Schut J H. *Plast Technol*, 1991, 37(12): 150
- 2 Guyot A, Bohm L, Sasaki T, et al. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1993, 66: 311
- 3 Tait P L T. *Transition Metal and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Kaminsky W and Sinn H, Eds) Berlin: Springer, 1988. 315
- 4 Chien J C W, Tsai M - W. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1993, 66: 141
- 5 Anderson A W, Mcerkling N G. US, 2721189
- 6 Robinson I M, Truett W L. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 2337
- 7 Tsujino T, Saegusa T, Furrkawa J. *Makromol Chem*, 1965, 85: 71; 1964, 78: 231
- 8 Kaminsky W, Bark A, Steiger R. *J Mol Catal*, 1992, 74: 109
- 9 Moore S. *Mod Plast Int*, 1992, 22(11): 22
- 10 Kaminsky W. *Polym Bull*, 1993, 31: 175
- 11 Soga K, Terano M, Eds. *Catalyst Design for Tailor - made Polyolefins*, Tokoy Kodansha. 1994
- 12 Van der Ven S. *Polypropylene and Polyolefins: Polymerization and Characterization*. Amsterdam Elsevier. 1990. 43
- 13 Crapo C C, Malpass D B. US, 5041585. 1991. to Texas Alkyls Inc
- 14 Jordan R F, Dasher W E, Echols S F. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 1718
- 15 Yang X, Stern C L, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 1015
- 16 Bochmann M, Lancaster S L. *J Organomet Chem*, 1992, 434: C1
- 17 Hlatky G G, Turner H W, Eckman R R. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 2728
- 18 Turner H W. EP Appl, 277004
- 19 Ewen J A, Elder J M. EP Appl, 426638
- 20 Chien J C W, Tsai W M, Rausch M D. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 8570
- 21 Ewen J A, Elder J M. EP Appl, 427697
- 22 Yang X, Stern C L, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 3623
- 23 Jordan R F, Bradley P, Baenziger N C, et al. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 1289
- 24 Jordan R F, Lapointe R E, Bradley P, et al. *Organomet*, 1989, 8: 2892
- 25 Eshuis J J W, Tan Y Y, Meetsman A, et al. *Organomet*, 1992, 11: 362
- 26 Watson P L. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 337
- 27 Burger B J, Thompson M E, Cotter W D, et al. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 1566
- 28 Jeske G, Lauke H, Mauermann H, et al. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 8091
- 29 Coughlin E B, Bercaw J E. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 7606
- 30 Pellicchia C, Grassi A, Zambelli A. *J Mol Catal*, 1993, 57
- 31 Janiak C, Rieger B, Voelkel R, et al. *J Polym Sci, Polm Chem*, 1993, 31: 2959
- 32 Soga K, Kaminaka M. *Makromol Chem. Rapid Commun*, 1991, 12: 367
- 33 Kaninaka M. *Polymer Commun*, 1992, 33(5): 1105
- 34 Soga K, Kaminaka M. *Makromol Chem. Rapid Commun*, 1992, 13: 221
- 35 Soga K, Kaminaka M. *Makromol Chem*, 1993, 194: 1745
- 36 Soga K, Kaminaka M. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 1369
- 37 Soga K, Nakatani H. *Macromolecules*, 1990, 23: 957
- 38 Soga K, *Makromol Chem*, 1993, 194: 3499
- 39 Soga K, Kim H J, Shiono T. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1993, 14: 765
- 40 (a) Soga K, Kim H J, Shiono T. *Macromol, Rapid Commun*, 1994, 15: 139 ~ 143
(b) Jin J, Uozumi T, Soga K. *Macromol, Rapid Commun*, 1995, 16: 317 ~ 322
- 41 Chien J C W, He Dawei. *J Polym Sci Polm Chem*, 1991, 29: 1603
- 42 Chien J C W, He Dawei. *J Polym Sci Polm Chem*, 1991, 29: 1585
- 43 Kaminsky W, Renner F. *Makromol Chem. Rapid Commun*, 1993, 14: 239
- 44 Antberg M, Herrmann H F, Rohrmann J. EP, 0496 193 to Hoechst A G
- 45 (a) Canich J A M. US 5026798. *Chem Abstr*, 118: 60248
(b) Canich J A M. US 5055438. *Chem Abstr*, 118: 60283
(c) Turner H N, Hlatky G G, Canich J A M, PCT Int Appl WO 9319103; *Chem Abstr*, 120: 271. 442
- 46 Kaminsky W, Kuiper K, Niedoba S. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1986, 3: 377
- 47 Giannetti E, Niccletti G, Mazzochi R. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1985, 23: 2117
- 49 Soga K, Nakaani H, Mohoi T. *Macromol*, 1990, 23: 953
- 50 Hoel E L. US 5001205 to Exxon Chem Co
- 51 Janiak C, Scharmann T G, Lange K C H. *Macromol, Rapid Commun*, 1994, 15: 151
- 52 Veki S, Furuhashi H, Murata M. US 5223465 to Tonen Co, *Chem Abstr*, 116: 7090b
- 53 Longo P, Proto A, Oliva L. *Macromol, Rapid Commun*,

- 1994, 15:151
- 54 Lauher J W, Hoffmann R. J Am Chem Soc, 1976, 98:1729
- 55 Mohring P C, Covile N J. J Mol Catal, 1992, 77(1):41
- 56 Quijada R, Dupont J, Silveira D C, et al. Macromol, Rapid Commun, 1995, 16:357
- 57 Kashiwa N, Kioka M. Polym Mat Sci Eng, 1991, 64:43
- 58 Wild F R W P, Zsolnai L, Brintzinger H H. J Organomet Chem, 1982, 232:233
- 59 Wild F R W P, Wasiucionek M, Brintzinger H H. J Organomet Chem, 1985, 288:63
- 60 Schnutenhaus H, Brintzinger H H. Angew Chem, Int Ed Engl, 1979, 18:777
- 61 Roll W, Zsolnai L, Brintzinger H H. J Organomet Chem, 1987, 322:65
- 62 Anteber M, Dolle V, Klein K, Rohrmann J, et al. Catalytic Olefin Polymerization, Tokyo:1990. 501
- 63 Ewen J A, Jones R L, Razavi A. J Am Chem Soc, 1988, 110:6255
- 64 Razvi A, Atwood J L. J Organomet Chem, 1993, 459:117
- 65 Rieger B. J Organomet Chem, 1992, 428:C33
- 66 Doile V, Antberg M, Rohrmann J, Winter A. DE, 4015254 to Hoechst AG
- 67 Herrmann W A, Rohrmann J, Herdtweck E, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1989, 28:1511
- 68 Brekner M J, Rohrmann J, Spaleck W. US 5087677 to Hoechst AG
- 69 Tsai W - M, Chien J C W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32:149
- 70 Spaleck W. New J Chem, 1990, 14:499~504
- 71 Ciruelos S. Organomet, 1995, 14:177
- 72 Chem Y - X, Rausch M D, Chien J C W. Organomet, 1994, 13:748
- 73 Miyatake T, Mizunuma K, Kakugo M. Makromol Chem. Macromol Symp, 1993, 66:203
- 74 Linas G H, Day R O, Rausch M D, Chien J C W. Organomet, 1993, 12:1283
- 75 Mengele W, Diebold J, Troll C, Roll W. Brintzinger H H. Organomet, 1993, 12:1931
- 76 Dorer B, Prosenc M H, Rief U, Brintzinger H H. Organomet. 1994, 13:3868
- 77 Spaleck W, Antberg M, Dolle V, et al. New J Chem, 1990, 14:499
- 78 Spaleck W, Antberg M, Rohrmann J, et al. Angew Chem, Int Ed Engl, 1992. 31:1347
- 79 Spaleck W, Kuber F, Witer A, et al. Organomet, 1994, 13:954
- 80 Stehling U, Diebold J, Kirsten R, et al. Organomet, 1994. 13:964
- 81 Piccolrovazzi N, Pino P, Consiglio G, et al. Organomet, 1990, 9:3098
- 82 Roll N, Brintzinger H H, Rieger B, et al. Angew Chem, Int Ed Engl, 1990. 29:279
- 83 Hoel E L, US 4871705. to Exxon Chemical Co
- 84 Mise T, Miya S, Yamazaki H. Chem Lett. 1989:1853
- 85 Rieger B, Reinmuth A, Roll W. Brintzinger H H. J Mol Cat, 1993, 82:67
- 86 Okuda J, Schattenmann F J, Wocadlo S, et al. Organomet, 1995, 14:789
- 87 Stevens J C, Timmers F J, Midland M. EP 416815 to Dow Chem Co
- 88 Cuenca T, Flores J C, Gomez R, et al. Inorg Chem, 1993, 32:3608
- 89 Cano A, Cuenca T, Gomez - Sal R, et al. Organomet, 1994, 13:1688
- 90 Juengling S, Muelhaupt R, Plenio H. J Organomet Chem, 1993, 460:191
- 91 Lee D - H, Yoon K - B, Lee E - H, et al. Macromol Rapid Commun, 1995, 16:265
- 92 Piotrowski A M, Band EI, Burk J H. US, 5034549 to Akzo N V

Advantages and Structure Characterization of Homogeneous Catalysis for Olefin Polymerization

Su Liming, He Dawei

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary Metallocene homogeneous catalyst system of olefin polymerization is a new area developed within the past 10 years. This article describes that catalyst's advantages and structure characterization and the study on cationization, and carrization of homogeneous catalyst is reviewed as well.

Key words Metallocene, Homogeneous catalyst, Olefin polymerization