

环烯烃加成聚合研究开发进展

刁中文, 伍 青

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要: 综述了环烯烃加成聚合的催化剂体系及其聚合物的研究和开发状况。主要介绍了催化剂种类, 包括传统的齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂、茂金属催化剂、钨、镍等后过渡金属催化剂, 及其催化环烯烃均聚合以及与 π -烯烃共聚合的特性。也描述了用不同催化体系进行环烯烃聚合的机理以及环烯烃加成聚合物及其与 π -烯烃共聚物的性能及应用前景。

关键词: 环烯烃; 催化剂; 聚合

引言

早在 20 世纪 50 年代, Anderson 和 Merckling^[1]就对有张力的环烯烃的聚合进行了研究, 他们用 $\text{TiCl}_4\text{-LiAlR}_4$ 体系催化降冰片烯 (NBE) 聚合, 发现得到的是主链含双键的开环聚合物。随后对环烯烃聚合研究较多的是用过渡金属 Ti, V, W, Mo 等催化剂^[2], 其中 Ziegler-Natta 型 W, Mo 系催化剂主要催化环烯烃开环聚合得到弹性高聚物。钛系可催化环烯烃开环和加成聚合, 但催化活性低。钒系催化剂主要得加成聚合物。Sartori 等^[3]首先报道了 NBE 加成聚合研究, 但有关加成聚合方面的研究远不及开环聚合深入。自从 Kaminsky 等^[4]发现茂金属 甲基铝氧烷高效催化体系以来, 这方面的研究开始活跃起来, 采用茂金属催化剂进行环烯烃加成聚合取得很大进展。近年来, 又开发出一些后过渡金属应用于环烯烃加成聚合。环烯烃聚合物具有突出的性能, 如吸湿性低 (近于零)、玻璃化转变温度高、韧性和透明度好, 因而应用前景广泛, 使得对这类新型聚烯烃的研究开发更加活跃。

1 环烯烃加成聚合催化剂及催化特性

用于环烯烃加成聚合的催化剂可分三类: 钛、钒等传统的 Ziegler-Natta 催化体系^[5,6]; 茂金属 / 铝氧烷催化体系^[7,8]; 具有一定亲电性的钨、镍等后过渡金属配合物^[9,10]。

1.1 传统的 Ziegler-Natta 体系催化环烯烃的聚合

Natta 和 Dall'Asta 等对环烯烃聚合路径和所用的催化剂之间的关系进行了较多的研究, 发现钨、钒系催化剂主要催化环烯烃加成聚合, 钛系催化剂大多两种聚合路径的产物都有, 何种产物为主决定于催化剂的组成 (见表 1)。

Tsujino 等^[11]人用 $(\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al})$ 催化体系进行环烯烃的聚合, 发现 Al/Ti 比增加到一定程度将得到加成聚合物与开环易位聚合物的混合物。当 TiCl_4 过量时主要产生烷基钛, 从而引发单体以加成方式插入, 而增大 Al/Ti 比会使部分烷基钛发生 $\beta\text{-H}$ 消除反应转化成钛的卡宾化合物, 导致

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29974039);

作者简介: 刁中文 (1974-), 男, 安徽六安人, 中山大学高分子研究所硕士研究生, 1998 年毕业于阜阳师范学院化学系, 随后入中山大学攻读硕士学位, 从事茂金属催化环烯烃聚合的研究。

开环易位聚合产物的生成 以 TiCl_4 为主的 Ziegler-Natta 催化剂制得的环烯烃聚合物分子量很低 (< 1000), 并且产率也很低。

1. 2 茂金属 /铝氧烷体系催化环烯烃聚合

茂金属化合物主要是由过渡金属 Zr 、 Hf 、 Ti 与配体环戊二烯基、取代环戊二烯基^[12]、茚基^[13]、4, 5, 6, 7-四氢茚基、取代茚基、茈基^[14]等组成, 配体之间常以 Et- 、 Me-Si- 等桥相连。如 $\text{rac}[(\text{Flu})(t\text{-BuCp})]\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Me}[(\text{Flu})(t\text{-BuCp})]\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{R}_2(\text{Ind})(\text{R}'\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ 等化合物与 MAO 结合的催化体系。

表 1 环烯烃聚合路径和催化剂类型的关系

环烯烃	催化体系	加成聚合 (%)	开环聚合 (%)
环丁烯	$\text{Cr}(\text{acac})_3$ 或 $\text{V}(\text{acac})_3$ + AlEt_2Cl	100	0
	VCl_4 + AlEt_3	主要产物	次要产物
	$\text{VO}(\text{O}i\text{Bu})_3$ + AlEt_2Cl	主要产物	-
环戊烯	VCl_4 + AlMe_2Cl	50~ 80	20~ 50
	TiCl_3 + AlMe_3	50~ 80	20~ 50
NBE	LiAlH_4 - TiCl_4		
	$\text{Al} / \text{Ti} = 95$	主要产物	-
	$\text{Al} / \text{Ti} = 2$	-	主要产物
	$\text{AlEt}_3 / \text{TiCl}_4$ ($\text{Al} / \text{Ti} = 1$)	主要产物	-
	$\text{LiAlEt}_3\text{Bu} / \text{TiCl}_4$ ($\text{Al} / \text{Ti} = 2.5$)	-	主要产物

1. 2. 1 环烯烃均聚 具有 C_2 或 C_s 对称的茂金属催化剂对环烯烃的均聚合具有较高的活性^[15, 16]。表 2 列出了几种典型的茂金属 /MAO 体系催化各种环烯烃加成聚合的结果。在相同的催化体系下, 多环烯烃的聚合反应活性低于单环烯烃。具有 C_s 对称性的催化剂较 C_2 有更高的均聚活性。反应温度对催化活性也有较大的影响。由这类锆茂 /MAO 制备的环烯烃加成均聚物具有高结晶度和很高熔点 ($T_m = 400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$)^[7]。聚合物在高温下未熔融就已分解, 并且不溶于有机溶剂, 因而难以加工成型, 也不易进行微观结构的表征。最近本实验室采用单茂钛 /MAO 催化 NBE 加成聚合, 得到的聚合产物可溶于环己烷, 氯苯等有机溶剂^[18]。

表 2 茂金属 /MAO 催化环烯烃均相聚合

单体	催化剂	温度 ($^\circ\text{C}$)	催化活性 ($\text{kg P/molZr}^{\circ}\text{h}$)	熔点 ($^\circ\text{C}$)	文献
环丁烯	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0	149	> 400	15
环戊烯	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	30	480	395	16
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	30	810	395	19
NBE	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	20	150	> 500	15
	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	23	102	> 500	20
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	23	172	> 500	20
	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$	23	458	> 500	20
	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	25	11	> 500	19
DMON	$\text{Et}(\text{IndH})_2\text{ZrCl}_2$	25	35	> 500	21

1. 2. 2 环烯烃与 α -烯烃共聚合 由茂基锆催化体系制备的环烯烃均聚物具有不溶和不熔性质, 难以加工成型, 因而需加入 α -烯烃与之共聚来改性。早期曾试图采用异相 $\text{TiCl}_4 / \text{AlEt}_2\text{Cl}$ 或钒催化剂制备其共聚物, 但真正取得进展是在使用茂金属催化剂以后, 使用茂金属催化剂能使反应活性提高 10 倍以上。Kaminsky 等人首先用茂金属催化剂合成了环戊烯、NBE、二亚甲基萘烯 (DMON) 与乙烯的共聚物^[16, 19, 20, 22]。研究表明, 共聚物的玻璃化温度 T_g 随着环烯烃含量的增加而升高; 不同对称性的催化剂催化能力不同, C_s 对称的催化剂较 C_2 对称的有更高的均聚活性和共聚活性^[23]。反应

条件(温度、时间、投料比)对催化活性和产物分子量都有较大的影响。如在 $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化下,随着单体投料比 NBE/乙烯增大,催化活性下降,分子量降低,但共聚物中 NBE 含量逐渐增加。

不同催化体系进行乙烯/NBE 共聚合的比较^[24]见表 3。在相同条件下,催化剂 2 表现出最佳的活性,催化剂 4 活性最低;所得共聚物的 NBE 含量是桥连的含茂基和茚基配体的催化剂 7 最高,催化剂 1 最低,其它催化剂介于二者之间。因此,与对称性较高的茂金属催化剂相比,具有 C_s 和 C_2 对称的茂金属催化剂对环烯烃的均聚合及其与乙烯的共聚合具有更高的催化活性。催化剂 7 结构上的特殊性使之更适用于乙烯与体积庞大的环烯烃(如 NBE、DMON)聚合。当催化剂 5 和 7 用于 DMON/乙烯共聚合时,在低温下催化剂 5 的活性高,而在高温下则催化剂 7 的活性较好^[25]。

表 3 30℃下不同催化体系下乙烯/NBE 共聚合

序号	催化剂	时间 (min)	催化活性 (KgP/molZr ^o ·h)	NBE 含量 (mol%)
1	Cp_2ZrCl_2	30	1200	21.4
2	$\text{En}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	10	9120	26.1
3	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	15	2320	28.4
4	$\text{En}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$	40	480	28.1
5	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$	10	7200	28.9
6	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$	10	6000	27.3
7	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Ind})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$	15	2950	33.3

反应温度和催化剂对竞聚率的影响见表 4。由 Finemann-Ross 法^[26]计算竞聚率,其值大小与反应温度有关。使用茂金属催化剂,乙烯竞聚率(r_1)值较小且随温度下降而减小,有利于庞大的环烯烃基团插入到增长聚合物链中。 $r_1 \times r_2$ 的值表明无论是统计插入(statistical insertion)还是交替插入(alternating insertion)都能发生。其它不同的催化剂制备的共聚物结构介于统计和交替之间^[27]。Ruchatz 等考察了 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系催化乙烯与 NBE 共聚合的动力学行为^[22],发现乙烯共聚时的聚合速率常数小于相应的均聚速率常数,即 $K_E^o < K_E^{\text{homo}}$,但对 NBE 却是 $K_N^o > K_N^{\text{homo}}$,其竞聚率 $r_1 = 0.9, r_2 = 0.05$ 。乙烯和 NBE 在 $[\text{Me}_2(\text{Fluo})(t\text{-BuCp})]\text{ZrCl}_2$ 催化下可制得具有交替结构的结晶性共聚物^[28],其熔点达 295℃,具有耐热耐非极性溶剂等特性。最近, Bruce 等^[29]报道了 C_2 对称的 $u\text{-Me}_2\text{Si}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{adamantylamide})\text{XM}_2(\text{X} = \text{Zr 或 Hf})$ 催化剂,用它可以催化合成立构规整交替嵌段的半结晶性乙烯/降冰片烯共聚物。其玻璃化温度高于 110℃,熔点超过 240℃,具有极高的透明性,可作光学材料。

表 4 反应温度和催化剂对环烯烃/乙烯共聚合竞聚率的影响

环烯烃	催化剂	温度 (℃)	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
环丁烯	$[\text{En}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$	0	1.9	<1	≈ 1
环戊烯	$[\text{En}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$	25	2.2	<1	≈ 1
NBE	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	30	2.6	<2	≈ 1
NBE	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$	30	3.4	0.06	0.2
NBE	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$	0	2.0	0.05	0.1
NBE	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$	30	3.0	0.05	0.15
NBE	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Fluo})(t\text{-BuCp})]\text{ZrCl}_2$	30	3.1	0	0
NBE	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$	70	1.3	0.03	0.039
DMON	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$	50	7.0	0.02	0.14
DMON	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Ind})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$	50	6.4	0.10	0.64
DMON	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})]\text{HfCl}_2$	50	7.1	0.04	0.28

由于共聚物中环烯烃含量不同,其玻璃化转变温度变化有一定的范围,其值大小与环烯烃的含量有关。由 $\text{En}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂制备的乙烯/NBE共聚物含有 29% (摩尔百分比)降冰片烯时其 T_g 是 101°C , 进一步提高 NBE 的含量到 38% 可使 T_g 上升至 155°C [30]。

1.3 钯或镍配合物催化环烯烃聚合

最早有关钯和镍催化剂聚合环烯烃的报道是 PdCl_2 [31] 和 $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ [32], 在 70°C 下, 得到环烯烃的低聚体。其后发现 $[\text{Pd}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]$ 催化体系 [9] (其中 R 为 C_2H_5 -, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -, Ph -, MePh -, $t\text{-Bu}$ -, Norbornyl 等 [10, 33]) 可制备高分子量加成聚合物。近年, 文献 [34, 35] 报道了一系列以烯烃为配体的第八族过渡金属单组分催化剂催化 NBE 聚合。这类催化剂的配体(烯烃)易被 NBE 取代而使阳离子金属核露出, 被称之为“裸露”金属催化剂 (Naked Metal Catalysts)。Pd 配合物制备的环烯烃聚合物可溶于卤代芳香烃溶剂如氯苯、邻二氯苯等, 而 Ni 配合物所制备的聚合物可溶于正庚烷等简单碳氢化合物, 其分子量分布窄且分子量高, 玻璃化转变温度 $380^\circ\text{C} \sim 390^\circ\text{C}$ 。并且当单体消耗完后进一步加入单体可使聚合继续进行, 表明反应几乎不存在链迁移和链终止, 具有活性聚合性质。

最近有报道 Pd 的乙烯桥连二(二氢吡啶或四氢喹啉)配阳离子催化剂, 以及 Pd 和 Ni 的 α -二亚胺配合物催化剂 [36, 37] (如图 1 所示)。这类 Pd/Ni 催化剂制备的聚降冰片烯有很高的折射率 $n = 1.546$ [38]。

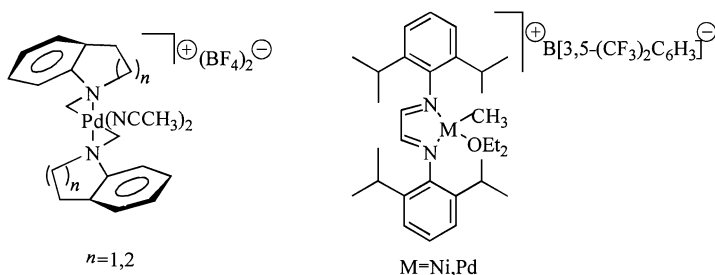


图 1 镍和钯催化剂的结构图

2 环烯烃加成聚合的机理

2.1 茂金属/MAO体系催化环烯烃均聚合及其与乙烯共聚合反应的机理

由于茂金属/MAO催化体系制备的环烯烃均聚物不溶及不熔, 只能通过其可溶性低聚体来研究其结构。Collins 等人认为环戊烯聚合主要是通过顺式 1,3 插入得到等规或间规顺式聚(1,3-环戊烯), 使用 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系进行齐聚化反应证明了顺式插入的路径 [39]。而 NBE 聚合则表现为正常的 1,2 插入方式, 即经过顺式面外插入 (cis-exo-insertion) 生成叠双全同立构的均聚物 [40], 玻璃化温度约 210°C 。机理研究认为 [19], 茂金属和铝氧烷形成一种近乎胶态的配合物, 在络合过程中伴随着烷基化副反应生成 CH_3 , CH_3 的生成依赖于催化剂的浓度, 大量过剩的 MAO 可加速 CH_3 的生成, 而 CH_3 又会使反应失活。在茂金属催化剂结构对聚合物分子量、立体结构的影响研究中, 通过对 NBE 二聚体和三聚体微观结构的考察, 发现降冰片烯聚合机理和立体控制与 1-烯烃聚合机理和立体控制密切相关, 对映体位置控制决定了以 C_2 对称的茂金属催化剂制得叠双全同立构的均聚物, 以 C_s 对称的茂金属催化剂制得叠双间同立构的均聚物, 以 C_3 对称的茂金属催化剂作用下, 增长的聚合物链的刚性链节末端控制决定着将要插入单体的取向, 即其立体定向性受链端控制机理决定 [41, 42]。如用 $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系催化环烯烃聚合可分别制得无规、等规、间规聚合物 [41]。

Tritto 等研究了不同催化剂下乙烯/NBE 共聚合反应 [44], 通过不同 NBE 含量共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图测得微观结构序列分布并进一步研究聚合的机理 [45]。最近有文献报道乙烯/NBE 共聚

物的微观结构主要包括了孤立的降冰片烯单元结构,交替单体序列结构和至多含两或三个降冰片烯单元的微嵌段 (microblocks) 结构,依赖于催化剂的结构而不同 (见图 2 所示), NBE 微嵌段的规整性也由催化剂结构所控制^[46]。

考察乙烯 /NBE 在 $[Me_3C(3\text{-}t\text{-BuCp})(Fluo)]ZrCl_2$ 催化下共聚合行为,提出两个机理: (1) 交替机理 (alternating mechanism), 即单体插入在茂金属的两个活性点连续交替地进行; (2) 保留机理 (retention mechanism), 只有一个活性点供单体配位。交替机理是基于链迁移之上, 当一个烯烃插入后, 增长聚合链从茂金属一侧向另一侧迁移, 让下一个单体从原先被聚合链占据的那一面进入。对于保留机理有以下两个途径^[47, 48]: (a) 单体插入时聚合链迁移到另一侧, 插入后又回到原先的位置; (b) 插入过程中不存在增长链的迁移。研究表明^[49], 此共聚合体系是以交替机理进行的。制得的共聚物的微观结构是由于增长链迁移以及 NBE 单体在茂金属两个活性点之一插入的空间位阻共同造成的。所以具有两个不同茂基配位的茂金属不仅有利于机理的研究而且也可用于“裁剪”共聚物的微观结构。Ruchatz 工作组在研究乙烯 /NBE 共聚中, 也提出了链迁移插入机理模型^[46]。

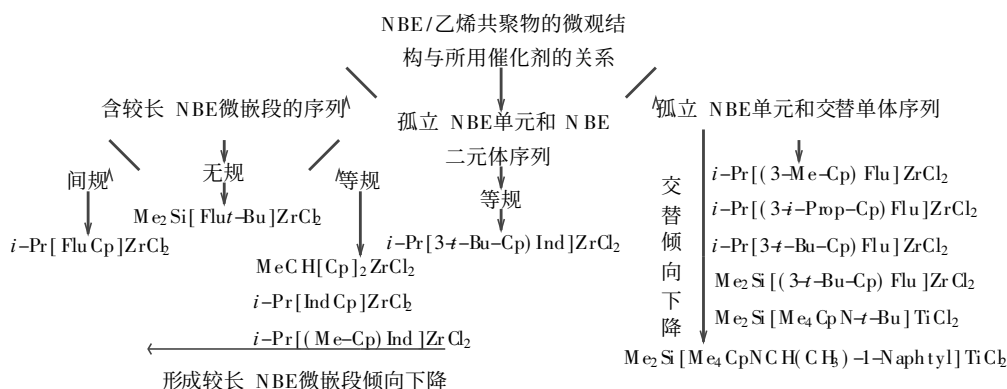


图 2 乙烯 /降冰片烯共聚物的微观结构和催化剂之间的关系

2.2 镍和钯类催化剂聚合环烯烃的机理

镍、钯类催化剂催化降冰片烯加成聚合机理是先有一引发过程, 引发时催化剂的配体被 NBE 取代, 链增长反应中单体总是面外插入。用这类催化剂尝试进行 T 烯烃 /NBE 共聚合发现^[34, 35], T-烯烃不是作为共聚单体参与反应, 而是起着分子量调节剂的作用, 即作为一种链转移剂。通常引起链终止的 U-H 消除反应在环烯烃链增长时不易发生, 因为两个 U-H 一个处于桥头, 一个处于金属原子的反位, 所以链增长反应不断进行。一旦有 T 烯烃的插入 (见图 3 所示为乙烯的插入), U-H 消除反应才能进行, 同时伴随着增长链的终止, 接着镍氢插入另一个 NBE 单体, 催化循环继续进行。

采用 T 烯烃作为链转移剂可控制聚合物的分子量且重现性好。所制得烯烃封端的聚合物也可进一步用来与乙烯或丙烯在 Ziegler-Natta 催化剂作用下共聚合, 制备含 PNBE 嵌段的共聚物^[35]。

3 环烯烃共聚物的性能及用途

环烯烃共聚物 (CO C) 由于主链具有体积大的脂环结构具有高玻璃化转变温度。它具有聚烯烃树脂的耐热稳定性、耐光性、耐化学药品性的特点, 同时在机械性能、流动特性、尺寸精度等物理性能方面也显示出非晶性树脂的特点, 其最突出的特性是双折射率和水蒸汽透过率小。如日本三井石

油化学工业公司推出的 APEL(一种茂金属催化制备的 COC)具有优良光学特性和防潮性,光透过率大于 9%,光弹性系数小,阿贝指数和折射率大,同时还兼备聚烯烃优良的耐化学药品性,耐光性,安全卫生性和非晶性树脂的透明性,尺寸稳定性,成型加工性。

COC材料具有卓越的光学特性、防湿性能、耐高温性、耐水解性、优良的耐化学药品性,并且焚烧时不产生有害气体。利用这些特性可开发用作光盘、机械用透镜等光学材料、药瓶等药品容器、食品保护膜、收缩膜等膜用材料。其用作医用包装时,能满足透明性、耐湿性、灭菌性、无毒性及易进行废弃处理等要求,其透湿性仅为聚氯乙烯的 10%。在光学材料方面除了用作 CD、DVD 等光学记录介质用基盘及透镜以外,随着高记录密度化的要求,利用其低双折射率,应用将会进一步扩大。例如新推出的一种 COC透明塑料可用作光学数据存储光盘和电容器,密度比聚碳酸酯小 20%^[50,51]。COC材料可用注塑、挤出、吹塑、热成型等多种成型加工方法,尤其可进行结晶性聚烯烃难以采用的热成型方法,并且能很好吸收碳氢化合物类发泡剂而容易发泡。此外,因具有良好的涂装性、印刷性、粘结性等特点可进行二次加工以及金属沉积和热焊接。

参考文献:

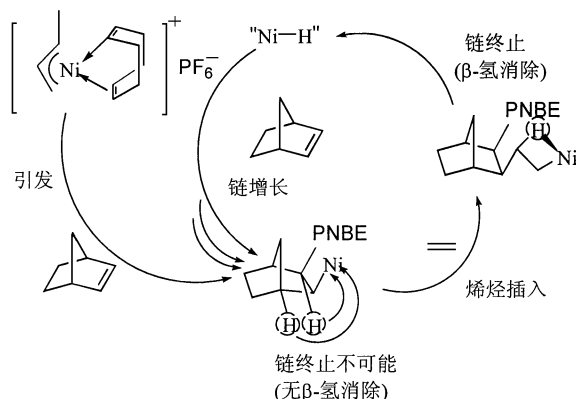


图 3 镍配合物催化降冰片烯聚合机理

参考文献:

- [1] Anderson A W, Merckling N C. US Pat 2, 721, 189, 1954.
- [2] Ivin K J Olefin Metathesis. New York: Academic Press, 1983.
- [3] Sartori G, Ciampelli F, Cameli N. Chim Ind, 1963, 45: 1479.
- [4] Kaminsky W, Kipler W, Brintzinger H H, et al. Angew Chem Lin Ed Engl, 1985, 24: 507.
- [5] Natta G, Dall'Asta G, et al. Makromol Chem, 1963, 69: 163.
- [6] Boor J, Dimbat M. Makromol Chem, 1966, 90: 26.
- [7] Kaminsky W, Bark A, Arndt M. Macromol Chem, Macromol Symp, 1991, 47: 83.
- [8] Kaminsky W. Shokubai, 1991, 33: 8.
- [9] Sen A, Lai T W. Organometallics, 1982, 1: 415.
- [10] Seehof N, Mehler C, Breuning S, et al. J Mol Catal, 1992, 76: 219.
- [11] Tsujino T, Saegusa T, Furukawa J. Macromol Chem Commun, 1965, 85: 71.
- [12] Collins S, Hong Y, Taylor N J. Organometallics, 1990, 9: 2695.
- [13] Erker G, Temme B. J Am Chem Soc, 1992, 114: 4004.
- [14] Ewen J A, Jones R L, Razavi A. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6255.
- [15] Kaminsky W, Kipler W, Dake I. Stud Surf Sci Catal, 1990, 56: 425.
- [16] Kaminsky W, Spiehl R. Makromol Chem, 1989, 190: 515.
- [17] Kaminsky W, Arndt M, Bark A. Polym Prepr, 1991, 32(1): 467.
- [18] Wu Q, Lu Y, et al. Polym Mater Sci Eng, 1999, 80: 483.
- [19] Kaminsky W, Bark A, Steiger R. J Mol Catal, 1992, 74: 109.
- [20] Kaminsky W, Noll A. Polym Bull, 1993, 31: 175.
- [21] Kaminsky W. Angew Makromol Chem, 1994, 223: 101.

- [22] Ruchatz D, Fink G. *Macromolecules*, 1998, 31; 4669.
- [23] Kaminsky W, Bark A. *Polym Intern*, 1992, 28 251.
- [24] Kaminsky W, Arndt M, Beulich I. *Polym Mater Sci. Eng*, 1997, 76 18.
- [25] Kaminsky W, Engehausen R, Kepf J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(20): 2273.
- [26] Finemann M, Ross S D. *J Polym Sci*, 1950, 5 259.
- [27] Kaminsky W. *Makromol Chem*, 1996, 197 3907.
- [28] Arndt M, Beulich I. *Catalysis Symposium, Friedrichrada*, 1996 20.
- [29] Harrington B A, Crowther L J. *J Mol Catal, A: Chem*, 1998, 128 79.
- [30] Bergström C H, Seppala J V. *J Appl Polym Sci*, 1997, 63(8): 1063.
- [31] Schulz R G. *Polym Lett*, 1966, 4 541.
- [32] Tanielian C, Kiennemandler A, Sparprum O. *Can J Chem*, 1979, 57; 2022.
- [33] Thomas F. A, Heitz H W, Kügel S A, et al. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197 3435.
- [34] Goodall B L, Barness D. A, Benedikt G M, et al. *MetCon '97 Semin*, Houston, USA., 1997.
- [35] Goodall B L, Barness D. A, Benedikt G M, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 1997, 76 56.
- [36] Abu-Surrah A S, Kieger B. *J Mol Catal, Part A: Chem*, 1998, 128 239.
- [37] McLain S J, Feldman J, McCord E F, et al. *Polym Mater Sci. Eng*, 1997, 76 20.
- [38] Heitz W. *Polym Mater Sci. Eng*, 1997, 76 52.
- [39] Collins S, Kelly W M. *Macromolecules*, 1992, 25 233.
- [40] Arndt M, Kaminsky W. *Macromol Symp*, 1995, 95 167.
- [41] Kaminsky W, Arndt M. *Polym Prepr*, 1994, 35(2): 520.
- [42] Arndt M, Engehausen R, Kaminsky W, et al. *J Mol Catal, Part A: Chem*, 1995, 104 171.
- [43] Kaminsky W, Engehausen R, Zoumis K, et al. *Makromol Chem*, 1992, 193; 1643.
- [44] Tritto I, Boggioni L, Locatelli P. *MetCon 97*, Houston, USA, 1997.
- [45] Tritto I, Boggioni L, Sacchi C M, et al. *J Mol Catal, Part A: Chem*, 1998, 133 139.
- [46] Ruchatz D, Fink G. *Macromolecules*, 1998, 31 4674.
- [47] Razavi A, Vecrecke D, Peters L, et al. *Zeigler Catalysts*. Fink G, Mühlaupt R. Berlin Springer Verlag, 1995, 111.
- [48] Razavi A, Peters L, Nafpliotis L, et al. *Macromol Symp*, 1995, 89 345.
- [49] Arndt M, Beulich I. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199 1221.
- [50] Anon, *Mond Plast Int*, 1996, 26(10): 20.
- [51] Land H T, Osan F, Wehmeister T. *Polym Mater Sci*, 1997, 76 22.

Research and Development in Addition Polymerization of Cycloolefins

DIAO Zhong-wen, WU Qing

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

Abstract The research and development of addition polymerization of cycloolefins and the properties of polycycloolefins are reviewed. This paper mainly describes the types of the catalysts, including typical Ziegler-Natta catalysts, metallocene catalysts and posttransition metals such as Pd and Ni complexes, and their catalyzing specificity for the cycloolefins homopolymerization and copolymerization with π -olefins. Mechanism of the polymerization with different catalysts and properties and applications of the cycloolefin polymers and the cycloolefin- π -olefin copolymers are also introduced.

Key words Cycloolefine; Catalyst; Polymerization