

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.001

桥联胺基苄基二甲基钛配合物制备乙烯 / 降冰片烯共聚物

孙延杰, 蔡正国

(东华大学, 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 使用 $[t\text{-BuNSiMe}_2(3,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{TiMe}_2$ (A), $[(1\text{-金刚烷胺基})\text{NSiMe}_2(3,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{TiMe}_2$ (B), $[t\text{-BuNSiMe}_2(3,6\text{-OMe}_2\text{Flu})]\text{TiMe}_2$ (C), $[(1\text{-金刚烷胺基})\text{NSiMe}_2(3,6\text{-OMe}_2\text{Flu})]\text{TiMe}_2$ (D) 4 种限制几何构型催化剂, 以改性甲基铝氧烷 (MMAO)/2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT) 为助催化剂, 研究了胺取代基和苄基取代基改变对降冰片烯与乙烯共聚反应的影响。结果表明, 催化剂 A, B, C, D 能有效催化共聚反应得到环烯烃共聚物, A, B 催化活性、产物分子量均高于催化剂 C, D。降低助催化剂含量, B 仍能具有较高的聚合活性。产物分子量分布为单峰, 共聚反应为单活性中心体系。通过 ^{13}C -NMR 谱图表明催化剂 B 催化所得的聚合物具有较高的降冰片烯插入率, 插入率可高达 46.6%。

关键词: 限制几何构型催化剂; 乙烯; 降冰片烯; 环烯烃共聚物

中图分类号: TQ320 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0001-05

Preparation of Copolymers of Norbornene with Ethylene by Fluorenylamidodimethyl Titanium Complex

Sun Yanjie, Cai Zhengguo

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : The substituent effects of the amido ligand and fluorenyl ligand were investigated by using $[t\text{-BuNSiMe}_2(3,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{TiMe}_2$ (A), $[(1\text{-Adamantyl})\text{NSiMe}_2(3,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Flu})]\text{TiMe}_2$ (B), $[t\text{-BuNSiMe}_2(3,6\text{-OMe}_2\text{Flu})]\text{TiMe}_2$ (C), $[(1\text{-Adamantyl})\text{NSiMe}_2(3,6\text{-OMe}_2\text{Flu})]\text{TiMe}_2$ (D) together with MMAO / BHT as cocatalyst in the copolymerization of norbornene with ethylene. The results suggest that the activity and the molecular weight of polymers produced by A, B are higher than catalyst C, D. The activity of B remain high despite the low amount of cocatalyst. The copolymers obtain with both catalysts system have narrow MWD with unimodal GPC curves, which suggests that all complexes have one active center. The ^{13}C -NMR spectra produced by B-MMAO / BHT system show that the polymer have a higher insertion rate of norbornene, and the insertion rate can be 46.6%.

Keywords : constrained geometry catalysts ; ethylene ; norbornene ; cyclic olefin copolymer.

环烯烃共聚物 (COC) 通常为线性烯烃与环烯烃的共聚物, 是近年来研究较多的一类无定形的热塑性材料, 最为常见的环烯烃共聚物为乙烯与降冰片烯的共聚物、丙烯与降冰片烯的共聚物等^[1-2], 通过茂金属烯烃配位聚合体系制备的环烯烃共聚物具有较高的玻璃化转变温度 (T_g)、良好的光学透光性、防湿性、耐高温性、耐化学腐蚀性等特点, 其中利用 COC 制备的光学器件与其它透明树脂如聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等相比, 具有高透明透光率、质

轻、抗蠕变性好、应用温度范围广等优势。COC 材料本身具有的高水汽阻隔性能、优异的生物相容性等特点已在医疗设备和药品包装领域得到工业化生产和应用^[3-5]。随着近年来合成技术的不断提高, 生产工艺的改进, 应用领域的不断发掘, COC 类材料在包装、光纤、电器、汽车、胶片等方面具有极大的发展前景。

COC 类材料的物理及化学性能与环烯烃共单体含量息息相关, 并且工业上生产 COC 材料过程

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21174026)

通讯作者: 蔡正国, 教授, 研究方向为金属有机催化剂的设计及烯烃聚合 E-mail : caizg@dhu.edu.cn

收稿日期: 2019-01-11

引用格式: 孙延杰, 蔡正国. 桥联胺基苄基二甲基钛配合物制备乙烯 / 降冰片烯共聚物 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4) : 1-5.

Sun Yanjie, Cai Zhengguo. Preparation of copolymers of norbornene with ethylene by fluorenylamidodimethyl titanium complex[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4) : 1-5.

中仍需使用大量的助催化剂如甲基铝氧烷(MAO)、改性 MAO(MMAO)、有机硼化合物等,而高昂的助催化剂费用限制了该类共聚物的生产和应用。如何简单有效地制备高环烯烃含量的 COC 原材料,将会直接影响该类材料的应用市场^[6-7]。目前一些催化体系可以进行降冰片烯与乙烯或丙烯的共聚反应进而得到 COC 材料^[8-11],其中限制几何构型催化剂(CGC)作为单茂类催化剂以其优异的共聚性能为 COC 的材料合成提供了可行性。并且一些文献^[12-15]报道的以金刚烷胺取代的胺基苄基二甲基钛配合物可以在极少量 MMAO 助催化剂含量条件下对丙烯聚合保持较高的活性聚合特征。

因此笔者尝试利用 4 类新型的 CGC 配合物(结构示意图如图 1 所示),以 MMAO/2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)为助催化剂进行了乙烯与降冰片烯的共聚反应,研究了胺基取代基的改变、低铝钛比(助催化剂含量)条件等对聚合结果的影响,以降低生产成本为目标,探索合适的生产 COC 原材料的聚合体系。

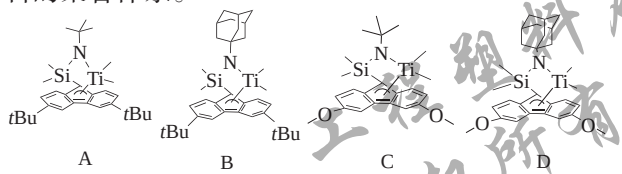


图 1 催化剂 A, B, C, D 结构示意图

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲苯、盐酸、无水乙醇、正己烷、丙酮等溶剂:上海凌峰化学试剂公司;

正丁基锂、甲基锂、二氯二甲基硅、格式试剂(甲基溴化镁)、叔丁基胺、1-金刚烷胺、四氯化钛、3,6-二叔丁基苄、降冰片烯(99%)、BHT:降冰片烯单体使用前加 CaH_2 搅拌过夜,后经减压蒸馏得到纯净无色单体供聚合使用,北京百灵威科技有限公司;

3,6-二甲氧基苄:长成试剂公司;

助催化剂 MMAO:2.43 mol/L,日本东曹株式会社;

高纯氮气:纯度 $\geq 99.999\%$,上海成功气体工业有限公司;

聚合级乙烯:上海伟创标准气体有限公司。

1.2 仪器

核磁共振(NMR)仪:Bruker Asend TM-600 型,德国 Bruker 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL-GPC 220 型,英国安捷伦科技有限公司;

体流量控制器:Do8-8C 型,北京七星华创电子股份有限公司;

五路溶剂纯化系统:美国创新科技公司;

动态扫描量热(DSC)仪:Q2000 型,美国 TA 仪器公司。

1.3 催化剂的合成

催化剂合成按照相关参考文献进行合成^[13-14],具体步骤如下。

(1) 将 8.3 mL 的正丁基锂的正己烷溶液(20 mmol, 2.4 mol/L)缓慢滴入含有(20.0 mmol) 3,6-*t*-Bu₂Flu 或 3,6-OMe₂Flu 的 50 mL 乙醚溶液反应瓶中反应 5 h,反应后转移到另一个含有 10 mL Me₂SiCl₂(72 mmol, 129.06 g/mol, 1.07 g/mL) 的 50 mL 正己烷的烧瓶中,反应温度控制在 -88°C 以下,反应过夜且恢复室温。静置分层,取上层清液转移到另一圆底烧瓶中,利用真空泵和液氮冷阱除去易挥发溶剂,得到两种桥联苄结构中间体(3,6-*t*-Bu₂Flu)SiMe₂Cl 和 (3,6-OMe₂Flu)SiMe₂Cl。

(2) 制备 1-金刚烷胺和叔丁基胺的盐酸盐,分别准确取(20.0 mmol)1-金刚烷胺和叔丁基胺置于 250 mL 希丁克瓶中,加入 50 mL 乙醚,搅拌稀释,在 0°C 条件下,分别逐滴缓慢加入 *n*-BuLi 的正己烷溶液(20 mmol, 2.4 mol/L),自然恢复室温,持续反应 3 h,最终得到两种胺锂盐悬浮液。另取一 250 mL 希丁克瓶,准确称量桥连苄结构中间体(20.0 mmol),加入 30 mL 乙醚使之溶解,在 0°C 时将胺的锂盐悬浊液用聚四氟乙烯导管转入其中。搅拌过夜后生成黄色悬浊液,将该悬浊液离心除掉反应生成的氯化锂,取上层清液,除去溶剂后得到 4 种配体固体 [*t*-BuNSiMe₂(3,6-*t*-Bu₂Flu)], [(1-金刚烷胺基)NSiMe₂(3,6-*t*-Bu₂Flu)], [*t*-BuNSiMe₂(3,6-OMe₂Flu)], [(1-金刚烷胺基)NSiMe₂(3,6-OMe₂Flu)]。

(3) 取一个 100 mL 的希丁克瓶,称取 4 mmol 配体结构,无水无氧处理后,加入适量乙醚溶液溶解,在 0°C 以下反应,缓慢滴加 11.2 mL 的甲基锂乙醚溶液(18 mmol, 1.6 mol/L)反应 3 h。另准备一 250 mL 希丁克瓶,加入 0.5 g TiCl₄ 的 10 mL 正己烷瓶中。将悬浊液转入该体系中, 0°C 下反应 30 min 后,除去溶剂。用正己烷萃取后,加入 2.67 mL

的格氏试剂乙醚溶液 (8 mmol, 3.0 mol/L), 0℃ 下反应 1 h 后除去溶剂。用正己烷萃取后, 将萃取液浓缩后置于 -30℃ 的冰箱中, 经结晶得到 4 种配合物结构 [t-BuNSiMe₂(3,6-t-Bu₂Flu)]TiMe₂ (A), [(1-金刚烷胺基)NSiMe₂(3,6-t-Bu₂Flu)]TiMe₂ (B), [t-BuNSiMe₂(3,6-OMe₂Flu)]TiMe₂ (C), [(1-金刚烷胺基)NSiMe₂(3,6-OMe₂Flu)]TiMe₂ (D)。

1.4 试验方法

用五路溶剂纯化系统对甲苯、乙醚、正己烷等溶剂进行纯化用于聚合反应。

采用半间歇法在常温常压条件下进行乙烯与降冰片烯的共聚反应, 具体操作如下:

(1) 将 100 mL 圆底烧瓶搭配可控制温度的磁力搅拌器, 放入转子抽真空后换高纯 N₂ 三次, 确保反应体系无水无氧条件, 保持通入 N₂ 气氛进行后续操作。

(2) 用烘干的注射器依次打入经计算好的甲苯、MMAO : BHT(1 : 0.075)、降冰片烯单体, 其中 BHT 作用是除去体系中部分烷基铝, 防止发生链转移反应等。

(3) 除去反应瓶内 N₂, 通过体流量控制器通入乙烯单体, 直至体系内乙烯溶解饱和, 计算通入的乙烯含量, 后续用乙烯作为聚合气氛补充试验进行。

(4) 在手套箱中称取提前称好的催化剂, 配置成甲苯溶液通过移液管打入到反应体系里开始聚合反应, 反应 5 min 后, 加入少量乙醇-HCl 溶液作为反应终止剂终止反应。

(5) 将析出的 COC 产物转移至 300 mL 乙醇-HCl 溶液中清洗聚合物, 过滤后再用乙醇、丙酮等溶剂清洗, 真空烘箱 60℃ 下干燥 8 h 后称取聚合物质量, 并以此计算反应活性和后续测试。

1.5 性能测试与表征

高温 ¹³C-NMR : 600 MHz, 氘代 1,1,2,2-四氯乙烷为样品溶剂 (δ=74.47), 120℃ 条件下测试, 称取 50 mg 聚合物放入一定量氘代溶剂在 120℃ 条件下进行溶解制样。

高温 GPC : 150℃ 条件下测试, 溶剂为三氯苯, 称取 10 mg 聚合物加入 10 mL 三氯苯溶液在 150℃ 震荡机中溶解制样, 通过过滤片将样品过滤后打入样品瓶中进行检测。分析时参照标准聚乙烯样品校准曲线 $K=5.90 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, $\alpha=0.69$ 。

DSC : 称取 5~10 mg 聚合物放入坩埚中, 以

10℃/min 的速率设置升温-降温-升温三段测试程序, 在 40~300℃ 内变化。并选取第三段升温曲线测试玻璃化转变温度 (T_g)。

2 结果与讨论

2.1 聚合活性

不同催化剂结构的 A, B, C, D 在常温、常压条件下进行了乙烯与降冰片烯的不同铝钛比条件下的共聚反应, 反应条件及反应结果如表 1 所示。

4 种催化剂在相同的助催化剂含量 (Al/Ti=400) 条件下聚合活性存在明显的差异, 1-金刚烷胺基取代的催化剂 B 活性最高可达到 3 480 kg/[Ti(mol)·h](2[#] 共聚物), 叔丁基胺取代的催化剂 A 活性次之, 骨架结构中引入甲氧基取代基的 C 活性明显降低到 960 kg/[Ti(mol)·h], 同时引入 1-金刚烷胺基和甲氧基取代基催化剂 D 活性最低。这说明配合物骨架结构的改变对于聚合活性影响明显: 适当引入供电子性的金刚烷胺基取代基可以提高聚合活性, 同时引入供电子性基团金刚烷胺和甲氧基取代基反而降低活性, 这表明, 过度引入供电子性基团会使得 Ti 金属中心配位能力降低。笔者选取催化剂 B 为主催化剂, 降低助催化剂用量的对比实验 (2[#]~5[#] 共聚物), 结果发现在 Al/Ti 比从 400 降低到 50 过程中活性有所降低, 但仍能达到 1 236 kg/[Ti(mol)·h], 聚合活性仍高于 C, 在如此低 Al/Ti 比条件下仍能具有较高的乙烯/降冰片烯共聚活性, 对于工业化生产过程中降低助催化剂的使用含量起到了促进作用, 这也进一步为降低 COC 生产成本提供了新的思路。

表 1 不同钛配合物催化乙烯/降冰片烯共聚反应结果¹⁾

编号	催化剂种类	铝/钛比 ²⁾	产量/g	活性 ³⁾	数均分子量 (×10 ⁴)	分子量	T _g /℃
1 [#]	A	400	1.93	2 316	19.80	1.51	112.5
2 [#]	B	400	2.9	3 480	22.21	1.59	128.5
3 [#]	B	200	2.41	2 892	16.70	1.24	125.0
4 [#]	B	100	2.33	2 796	15.93	1.19	126.7
5 [#]	B	50	1.03	1 236	14.54	1.17	121.5
6 [#]	C	400	0.80	960	10.63	1.37	104.9
7 [#]	D	400	0.21	252	10.40	1.18	94.0

1) 聚合条件: 甲苯溶剂体积=30 mL, 催化剂用量=10 μmol, 降冰片烯浓度=0.62 M, 聚合时间=5 min 乙烯压力=0.1 MPa, 聚合温度=20℃; 2) 助催化剂 MMAO 含量根据 Al/Ti 比值计算加入; 3) 聚合活性单位为 kg/[Ti(mol)·h]。

2.2 聚合物的 DSC 分析

不同催化体系制备的共聚物的 DSC 曲线如图

2所示。由图2可见,各个聚合体系都有明显的玻璃化转变区域,并没有产生任何熔融峰,说明降冰片烯单体成功插入到聚合物链,并形成了无规共聚物。测试发现B催化剂得到聚合物的 T_g 最高,说明降冰片烯插入率最高。同时C, D催化剂得到的聚合物的 T_g 较低,金刚烷胺基有利于降冰片烯单体的插入,而甲氧基取代基的引入不利于降冰片烯单体的插入。同时较宽的 T_g 值范围表明可以利用催化剂配体结构的改变调节聚合物的链结构。

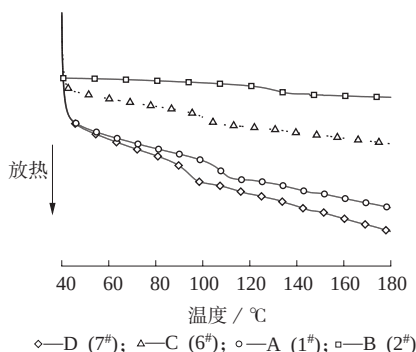


图2 乙烯/降冰片烯共聚物的DSC曲线图

2.3 聚合物的分子量分布

各组聚合体系的共聚物的高温GPC曲线如图3所示。由图3可见,所有GPC曲线为单峰结构,说明该类CGC催化剂聚合体系保持了单活性中心聚合特征。催化剂A和B所得的聚合物峰形靠右,且峰形较宽,这说明分子量较大且分子量分布较宽,其原因是由于催化剂的高聚合活性使得聚合物分子量增大,同时聚合过程大量放热使得活性中心具有不均一性,可能发生了少量的链转移现象,导致分子量分布PDI较宽。催化剂C和D所得的聚合物GPC曲线图靠左,并且峰形较窄,说明聚合物分子量小,且分子量分布窄,其原因是低聚合活性使得聚合物链短,分子量较小,体系内活性中心保持了均一性和稳定性,使得聚合物的链结构保持了较高的一致性,分子量分布窄。

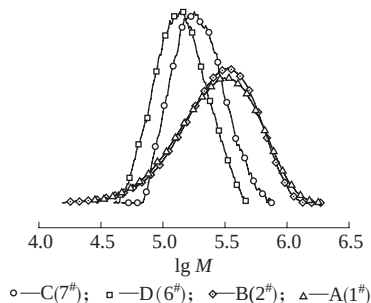


图3 GPC曲线图

2.4 聚合物 ^{13}C -NMR谱图分析

对B催化剂在铝钛比为400条件所得2#聚合物进行了 ^{13}C -NMR高温核磁扫描测试,并且结合之前文献[16]报道的乙烯/降冰片烯共聚物的核磁分布位置进行了峰的归属: δ 在46.5~52.0之间测得了C2/C3的特征峰, δ 在39.2~43.8之间测得了C1/C4的特征峰, δ 在33.4~37.8之间测得了C7的特征峰, δ 在28.7~32.9之间测得了C5/C6和 CH_2 的特征峰,据以下公式经积分计算出降冰片烯的插入率为46.6%,说明该类聚合物可以得到高降冰片烯插入含量的共聚物。能够在低助催化剂含量条件下进行高活性乙烯/降冰片烯共聚反应,且分布均匀,环烯烃单体插入率较高,这说明B-MMAO/BHT催化体系具有较高的工业使用价值。

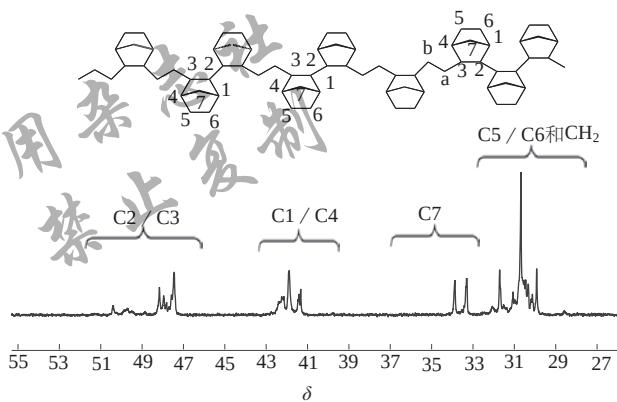


图4 所得聚合物(2#) ^{13}C -NMR谱图

$$NB = \frac{(I_{C2/3} + I_{C1/4} + 2I_{C7})}{3I_{CH_2}} \times 100\%$$

式中:NB为降冰片的物质的量; $I_{C2/3}$, $I_{C1/4}$, I_{C7} 分别为降冰片烯C2/C3,C1/C4和C7的特征峰积分面积; I_{CH_2} 为降冰片烯C5/C6和乙烯 CH_2 特征峰的积分面积和。

3 结论

通过合成4种不同取代基结构的CGC结构配合物,催化乙烯/降冰片烯共聚反应,聚合得到高降冰片烯含量的共聚物,对于国内COC材料的合成开发,催化剂的选取及设计以及聚合条件改进研究提供了科学依据。具体如下:在助催化剂MMAO/BHT活化的条件下,催化剂A,B,C,D可以有效地催化乙烯与降冰片烯的共聚反应,其中配合物结构的改变会影响聚合活性、分子量、分子量分布等。

(1) 所有聚合物的GPC曲线均为单峰峰形,说明聚合过程中保持了单活性中心的特征。

(2) 催化剂B具有最高的聚合活性,且低铝钛

比条件下仍能保持较高的活性,这对于工业上降低生产成本有着重要意义。

(3) DSC 测试发现聚合物的 T_g 会随着配合物的不同而有所改变,其 T_g 变化顺序为 $B > A > C > D$ 。经过高温核磁分析,聚合物中含有高含量的降冰片烯单体的特征峰,其中催化剂 B 聚合得到的共聚物的降冰片烯插入率高达 46.6%。

参考文献

- [1] 陈雪姣,宋向阳,蔡正国.降冰片烯与 α -烯烃的无规共聚研究[J].合成化学,2015,23(1):63-66.
Chen Xuejiao, Song Xiangyang, Cai Zhengguo. Research on random copolymerization of norbornene and 1-Alkenes[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2015, 23(1):63-66.
- [2] 杨木泉,张洪峰,厉蕾,等.新型耐高温透明环烯烃共聚物的合成与性能[J].航空材料学报,2017,37(4):1-6.
Yang Muquan, Zhang Hongfeng, Li Lei, et al. Synthesis and properties of novel high temperature transparent cyclic olefin copolymers[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(4):1-6.
- [3] 郭峰,李传峰,汪文睿,等.环烯烃共聚物的应用[J].现代塑料加工应用,2016,158(2):60-63.
Guo Feng, Li Chuanfeng, Wang Wenrui, et al. Application of cyclic olefin copolymer[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 158(2):60-63.
- [4] 戴东鹏,王燕萍,王依民,等.茂金属环烯烃共聚物结构性能表征及其纤维的研制[J].合成纤维工业,2011,34(4):34-36.
Dai Dongpeng, Wang Yanping, Wang Yimin, et al. Characterization of structure and properties of metallocene-catalyzed cycloolefin copolymer and development of fiber thereof[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2011, 34(4):34-36.
- [5] 代丽斌,卜少华.乙烯-降冰片烯共聚物的合成[J].合成树脂及塑料,2012,29(3):30-34.
Dai Libin, Bu Shaohua. Synthesis of ethylene-norbornene copolymers[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(3):30-34.
- [6] He Lipeng, Liu Jingyu, Li Yanguo, et al. High-temperature living copolymerization of ethylene with norbornene by titanium complexes bearing bidentate [O, P] ligands[J]. Macromolecules, 2009, 42(21):8566-8570.
- [7] Li Yulian, Yang Jixing, Wang Bin, et al. Efficient copolymerization of ethylene with norbornene or its derivatives using half-metallocene zirconium(IV) catalysts[J]. RSC Advances, 2016, 6(64):59590-59599.
- [8] Zhao Weizhen, Yan Qing, Tsutsumi K, et al. Efficient norbornene (NBE) incorporation in ethylene / NBE copolymerization by half-titanocene catalysts containing chlorinated aryloxo ligands[J]. Organometallics, 2016, 35(11):1895-1905.
- [9] Harakawa H, Patamma S, Boccia A C, et al. Ethylene copolymerization with 4-methylcyclohexene or 1-methylcyclopentene by half-titanocene catalysts:effect of ligands and microstructural analysis of the copolymers[J]. Macromolecules, 2018, 51(3):853-863.
- [10] Chen Min, Chen Changle. Rational design of high-performance phosphine sulfonate nickel catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers[J]. ACS Catal, 2017, 7(2):1308-1312.
- [11] Chen Runhai, Yao Changguang, Wang Meiyang, et al. Synthesis of heterocyclic-fused cyclopentadienyl scandium complexes dicyclopentadiene[J]. Organometallics, 2015, 34(2):455-461.
- [12] Shiono T, Sugimoto M, Hasan T, et al. Random copolymerization of norbornene with higher 1-alkene with ansa-fluorenylamidodimethyltitanium catalyst[J]. Macromolecules, 2008, 41(22):8292-8294.
- [13] Cai Zhengguo, Ryotaro H, Yuushou N, et al. Highly active living random copolymerization of norbornene and 1-alkene with ansa-fluorenylamidodimethyltitanium derivative:Substituent effects on fluorenyl ligand[J]. Macromolecules, 2010, 43(10):4527-4531.
- [14] Sun Yanjie, Xu Bo, Shiono T, et al. Highly active ansa-(fluorenyl)(amido) titanium-based catalysts with low load of methylaluminoxane for syndiotactic-specific living polymerization of propylene[J]. Organometallics, 2017, 36(16):3009-3012.
- [15] Song Xiangyang, Yu Lijun, Shiono T, et al. Synthesis of hydroxy-functionalized cyclic olefin copolymer and its block copolymers with semicrystalline polyolefin segments[J]. Macromol Rapid Commun, DOI:10.1002/marc.201600815.
- [16] Wang Huajin, Cheng Hailong, Tanaka R, et al. Efficient control of ethylene-norbornene copolymerization behavior of a fluorenylamidoligated titanium complex:Substituent effects of the amido ligand and copolymer properties[J]. Polym Chem, 2018, 9(35):4492-4497.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.net,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(《工程塑料应用》杂志社)