

· 学科发展 ·

# 烯类、双烯类聚合反应研究 ——机理、动力学及产物结构调节

丘坤元

(北京大学化学系)

**[摘要]** 烯类单体如乙烯,  $\alpha$ -烯烃、乙烯基单体等和双烯类单体如丁二烯、异戊二烯等的自由基聚合和配位聚合反应的研究, 不仅在加聚反应理论方面而且在通用高分子的生产方面占有重要地位。本项目将此类聚合反应理论提高到较高的分子设计水平, 实现控制聚合反应及产物结构的目的, 为通用高分子的聚合反应与产品优质化提供理论依据和基本数据。国家自然科学基金委员会于1987年把“烯类、双烯类聚合反应研究——机理、动力学及产物结构调节”列为重大项目; 由冯新德、沈家骢教授主持。项目内容包括7个子课题, 经6个大学和中国科学院1个研究所, 历时5年的研究已圆满完成任务, 并于1992年4月底通过验收。

## 一、概 况

烯类、双烯类自由基和配位聚合反应的研究, 不仅在加聚反应的理论方面而且在高分子生产中具有重要的意义。乙烯基单体如氯乙烯、苯乙烯、丙烯酸酯类、丙烯腈等的自由基聚合与共聚是生产通用热塑性塑料的重要技术, 烯类单体中的乙烯、丙烯、 $\alpha$ -烯烃和双烯类单体如丁二烯, 异戊二烯等单体是通过配位聚合, 即 Ziegler-Natta 聚合, 生产聚烯烃塑料和顺丁橡胶和聚戊二烯橡胶的重要聚合技术。在目前通用高分子(塑料, 橡胶)的生产中, 有80%的产品是用自由基与配位聚合生产的, 因此应是首先研究的聚合反应。

本项目通过系统地研究烯类, 双烯类自由基聚合与配位聚合, 聚合方法, 反应机理, 反应动力学, 产物化学结构控制等, 开发高活性引发体系和催化体系, 新的聚合方法, 扩大单体范围, 发展新品种, 阐明聚合反应机理, 建立动力学理论, 发展产物结构控制方法等, 使此类聚合反应理论提高到较高的分子设计水平, 为通用高分子材料的优质化提供理论依据及基本数据。

本重大项目原订计划有24个研究小课题, 分设在七个子课题中, 计有: 1. 自由基引发的基础研究和烯类聚合物的功能化, 包括自由基氧化还原引发体系和电荷转移光引发体系及其引发机理、共聚改性高分子、烯类聚合物的功能化等; 2. 高效催化剂及聚合反应的研究, 包括乙烯,  $\alpha$ -烯烃聚合与共聚负载型高效催化剂、聚合机理、聚烯烃的改性与功能化等; 3. 稀土络合催化双烯聚合的研究, 包括稀土催化双烯本体聚合, 丁二烯与异戊二烯的共聚、稀土催化聚合机理与提高催化活性等; 4. 配位共聚反应, 包括乙烯、丙烯、长链 $\alpha$ -烯烃三元共聚反应、共聚催化体系、共聚动力学及机理、共聚物结构表征和构象研究等; 5. 聚合反应动力学与聚合物结构关系的研究, 包括加聚反应微观动力学理论、本体聚合微观动力学自由基的 ESR 研究及聚合反应参数的测定, 自由基聚合反非稳态动力学及产物链结构, 乳液聚合基础研究与应用研究, 乳液聚合动力学及参数测定, 乳液聚合核壳形成等; 6. 高粘度、

非均相体系聚合动力学和聚合方法, 包括丙烯腈水相间歇与连续沉淀聚合、氯乙烯链转移聚合、微悬浮聚合、苯乙烯本体聚合及动力学和聚合方法等; 7. 反应类型与数据的编评, 聚合反应动力学数据编评与软件等。

本项目是由北京大学冯新德教授和吉林大学沈家骢教授主持的, 参加研究工作的单位有: 北京大学化学系, 中山大学高分子研究所, 中国科学院长春应用化学研究所, 浙江大学化学系, 吉林大学化学系, 上海交通大学应化系, 复旦大学材料科学系, 浙江大学化工系等。

从1987年开始到1991年末, 由一百余名科技人员艰苦努力, 已完成计划研究内容, 并有所扩展, 增加新内容。已出版专著2部, 即将出版会议论文集(IUPAC1992年杭州会议)1部, 在学术刊物上发表论文220多篇(内含在国外刊物上发表的论文48篇), 国际学术会议论文60余篇, 国内学术会议论文120余篇; 取得成果22项, 其中专利5个, 鉴定成果6个, 待定成果1个, 获奖成果10个共12次, 国家自然科学基金二、三、四等奖各1项, 国家教委科技进步奖二等奖2项、三等奖1项, 全国发明展览会三等奖1项, 中国化学会青年化学奖1项, 浙江省教委科技进步奖二等奖1项, 广东省高教局科技进步三等奖1项; 培养了一批研究人员, 博士后1名, 博士生33名, 其中21名已获博士学位, 硕士生73名, 其中59名已获硕士学位; 在国内举行国际学术会议4次, 与国外同行建立了联系和协作、合作关系, 参加了IUPAC的聚合动力学与聚合过程模型工作组。

## 二、主要研究成果

### 1. 高活性及多功能引发体系或催化体系

从聚合反应来讲, 本项目主要为烯类单体的自由基聚合和乙烯、 $\alpha$ -烯烃及双烯烃的配位聚合, 个别涉及开环聚合。提高引发剂和催化剂的活性, 与聚合反应的优化有密切关系。

#### 1.1 自由基聚合引发体系:

系统地研究了三种氧化还原引发体系和两种电荷转移光聚合引发体系。

(1) 氧化还原引发体系: 包括有机过氧化物/芳叔胺体系, 过硫酸盐/脂肪胺体系和含金属离子如Ce(IV), Mn(II)的氧化还原引发体系。这些体系有的可用于油相, 有的可用于水相中聚合。研究了过氧化物与胺的匹配效应, 胺结构或还原剂的结构效应, 发现氧化剂与还原剂的匹配是很重要的, 如过氧苯甲酰(BPO)要与芳叔胺或脂肪环叔胺匹配, 过硫酸盐要与脂肪胺(包括伯、仲、叔胺及多元胺)才能组成有效的氧化还原引发体系, 而过氧化月桂酰(LPO)则既能与芳叔胺也可与脂肪胺匹配。进一步研究发展可用过氧化物与药物组成氧化还原体系, 含功能单体的氧化还原体系等。Ce(IV)离子能与乙酰苯胺及其衍生物, 或与乙酰丙酮, 乙酰乙酸乙酯等组成氧化还原引发体系。

(2) 电荷转移光引发体系: 包括电子给体与缺电子单体如丙烯腈(AN)的光诱导电荷转移聚合, 电子给体除芳叔胺外, 还可用芳仲、伯胺, 其它含氮化合物如含氮、硫的吩噻嗪及其衍生物; 电子给体与电子受体的电荷转移光引发体系, 如稠环烃/苯胺, 二苯酮/吡啶及其衍生物体系等。上述自由基引发体系的研究成果获国家教委科技进步二等奖(1991)。

(3) 其它体系: 应用硫化物作为链转移剂来制备低聚合度聚氯乙烯(PVC)时, 发现巯基乙醇要用LPO或偶氮型引发剂配伍, 选用过氧化二碳酸酯类引发剂时则起缓聚或阻聚。另外发现硫醇单独使用时, 可引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合或共聚合。

## 1.2 Ziegler-Natta 催化体系:

系统研究了用于乙烯、丙烯、 $\alpha$ -烯烃聚合与共聚合的催化体系,主要以钛(Ti)系、钒(V)系两大类,而双烯烃聚合主要是用稀土络合催化体系。

(1) 负载型钛系高效催化体系: 研究了 Mg/Si 等复合载体高效催化剂制备,高效催化乙烯、丙烯、1-丁烯、丁二烯均聚和共聚。高效催化剂中组分复合载体,复合过渡金属 Ti-Nd-Zn 组成催化剂,复合促进剂第三组份有机镁、醚、硅化合物等,复合助催化剂  $AlEt_3$ 、Al(i-Bu)<sub>3</sub> 等对催化剂活性中心数目、聚合活性、立体定向性聚合等都会有影响,对高效催化剂制备有重要的指导作用;应用多种类型的钛系高效催化剂,控制聚合反应条件能有效控制聚合反应,聚合产物分子量的控制与调节等。能用于高、中、低密度聚乙烯,LLDPE 和超高分子量聚乙烯,高全同立构聚丙烯、各种等规度的聚 1-丁烯、乙烯/丙烯、乙烯/丙烯/丁烯共聚物弹性等。这些催化剂除适用于淤浆聚合、液相丙烯本体聚合外,还开发了乙烯气相聚合高效催化剂。对聚乙烯及聚烯烃的发展有重要意义。研究成果获国家自然科学基金四等奖(1987)和国家教委科技进步二等奖(1988),获国家专利 1 项。乙烯气相聚合高效催化剂已列入“八五”科技攻关项目。

另外,用高效负载型钛催化剂,以  $ZnEt_2$  为链转移剂,进行乙烯、丙烯共聚,经氧化制得端羟基乙丙低聚物,它可与对苯二甲酸、乙二醇共缩聚,得到改性聚酯。为乙丙弹性体的功能化打下基础。单独用分子筛为载体的钛催化剂,采用新的负载方法,使其具有高效活性(常压下催化剂效率达 10kg 聚合物/g. Ti·h),可用乙烯、丙烯共聚;采用 ESR 探针方法研究催化剂表面的分散作用和表征各种复合载体催化剂,也取得了许多有益的信息。

(2) 钒系催化体系: 这类催化体系一般用于乙烯、丙烯二元共聚制得弹性体,用  $VOCl_3/ Et_3Al_2Cl_3/CCl_4$  体系共聚时,聚合过程颜色突变为聚合机理的改变。聚合产物结构表征端基为  $CCl_3$  基团。钒催化体系能用于长链  $\alpha$ -烯烃如 1-辛烯的聚合与共聚合,乙烯、丙烯、长链  $\alpha$ -烯烃共聚物,其超高分子量共聚物可用作原油输送减阻剂。此外,发现负载型钒系催化剂进行两烯聚合可得全同立构聚丙烯(IPP),打破了以传统 Ti 系催化剂才能制备 IPP。

(3) 稀土络合催化体系: 稀土络合催化体系是由我国最早开发的,已成功用于合成双烯烃类橡胶。在异戊二烯的聚合中,采用稀土催化剂,同传统的钛系异戊橡胶相比,具有分子量高,催化剂用量低的特点,但顺式结构比钛胶低 2%,因而要采用低温本体聚合方法来提高产物的顺式结构和保证催化剂的效率,已完成实验室研究并在 2 立升聚合釜内放大实验,本体聚合工艺具有工业应用前景;丁二烯与异戊二烯稀土催化共聚规律研究,及其共聚物结构的 NMR 表征研究等。本研究获国家专利 2 项。

## 2. 聚合机理

### 2.1 自由基聚合引发机理:

在测定氧化还原引发体系或电荷转移光引发体系反应产生的自由基结构和聚合物端基分析上,提出了其引发机理。过氧化物与胺引发体系以及胺光诱导引发吸电子单体聚合的引发机理,都是经过先形成正胺离子自由基(aminium radical),而后经失质子,形成碳自由基而引发单体聚合的。应用自由基捕捉和 ESR 谱,已检测了有机过氧化物/芳叔胺体系中,芳叔胺反应产生的是与 N 相连的  $\alpha$ -碳自由基;过硫酸盐/胺体系中,叔胺产生的为  $\alpha$ -碳自由基,而伯、仲胺则分别为氮自由基,另外还检测到由于与水的链转移产生的  $\cdot OH$ ; Ce(IV)/乙酰丙酮体

系，则是形成两个羰基间的碳自由基，即  $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 。其中不少是首次检测到的，并澄清了有关文献提出的反应机理中争论问题。端基分析除了 IR 法外，还有“CTC”UV 分析法和 UV 法。采用 UV、荧光光谱法测定激基复合物，研究光诱导引发机理。研究成果获国家自然科学基金三等奖（1987）。

### 2.2 MMA 等离子体聚合机理：

将 MMA 等离子体体系中挥发性产物和不挥发性产物分离出来，发现前者具有很高的引发聚合活性，两者引发聚合机理不同，初步阐明了文献上的分歧。

### 2.3 钒催化体系聚合过程中机理的转变：

钒体系催化乙烯、丙烯共聚，在四氯化碳溶液中聚合时，发现聚合过程中，活性中心由配位聚合转变为正离子聚，其原因是  $\text{CCl}_4$  的链转移。

### 2.4 自由基接枝聚合机理：

接枝聚合机理中的接枝地点的确定是研究中的难点，通过模型化合物与  $\text{Ce}(\text{IV})$  组成的引发体系对聚合速率的影响的系统研究，可找出高活性的基团，因而  $\text{Ce}(\text{IV})$  的接枝最易进行的地点是与最活泼基团的反应，这有助于阐明接枝地点，如聚酰胺酯，纤维素等以  $\text{Ce}(\text{IV})$  引发接枝聚合的机理。

## 3. 聚合动力学理论与动力学参数测定及其编评

### 3.1 聚合动力学理论：

完成了加聚反应微观动力学理论的研究，提出了转化率隐函数解动力学方程的方法，并应用于十多种类型的自由基聚合反应，研究了分子量分布函数的性质和加聚反应分子量理论分布函数与经验分布函数的关系等。高分子加聚反应统计理论获国家自然科学基金二等奖（1989）。另外，建立了非稳态反应动力学理论，并以此方法研究了聚合物分子链的微观结构。

### 3.2 本体聚合过程中自由基的 ESR 谱及动力学性质：

通过改进提高 ESR 检测自由基灵敏度，首次实现了 MMA 本体自由基聚合全过程的 ESR 谱测定，测定出反应全程不带任何假定的  $f$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  值，并研究自由基动力学性质、活性及扩散行为，建立了一套 ESR 研究聚合反应的方法。此方法打破了传统在低转化率下测定动力学参数的方法，并已扩展到苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 本体自由基聚合。这工作已作为 IUPAC 的聚合动力学与聚合过程模型工作组的一部分研究内容，在工作会议上进行交流。这些数据将为实现聚合过程的自动控制、建立柔性生产线和智能系统，以及聚合反应工程提供基础数据。研究成果获国家教委科技进步二等奖（1990）。

### 3.3 乳液聚合动力学：

在乳液聚合动力学研究中，国外有人认为乳胶粒粒径大小对乳液聚合动力学行为和动力学常数会有影响，但没有一系列不同粒径体系的系统研究。我们在一系列不同粒径体系的苯乙烯种子乳液聚合动力学和分隔效应研究中，证实小粒径体系 ( $r < \sim 50\text{nm}$ ) 和大粒径体系 ( $r > 50\text{nm}$ ) 的动力学行为有很大不同。在前者情况下，随引发剂浓度的增加，每个胶粒中的平均自由基数目  $\bar{n}$  由  $< 0.5$  而趋近  $0.5$ ；在后者情况下，由  $\bar{n} < 0.5$  至近于  $0.5$ ，而后变为  $> 0.5$ ，大大偏离 Smith-Ewart 的经典理论。在小粒径体系中，测出的  $k_p$  值也随着粒径的增大而增大，虽然其数值均在文献值 ( $k_p = 240 \pm 90 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ) 范围内，但其数值分散性说明研究者测定时的实验体系的胶粒粒径不同所造成的。乳液聚合的分隔效应在小粒径体系中很明显，而在大

粒径体系中很快下降。

### 3.4 氯乙烯 (VC) 链转移聚合动力学:

研究了三氯乙烯、巯基乙醇等多种链转移剂对 VC 聚合速率和聚合度的影响,以及链转移剂与引发剂的配伍、链转移的种类、用量、加入方式等对聚合速率和聚合度的影响,得到聚合度关联公式及表观  $C_s$ 。其较佳配方可用于生产 SG7, SG8, SG9 型低聚合度 PVC。此研究获浙江省科技进步二等奖 (1988)。

### 3.5 聚合速率方程:

测定了烯类单体 (MMA、St、AN、VC、MMA) 本体、溶液、悬浮、乳液自由基及光引发聚合动力学方程,以及乙烯、丙烯、1-丁烯、1-辛烯负载型催化体系、钒催化体系和双烯烃稀土催化聚合、共聚合速率方程。对深入了解和掌握聚合反应有理论价值。

### 3.6 动力学数据编评:

建立了自由基聚合反应动力学数据库的软件系统,完成 MMA、St 自由基本体聚合动力学参数  $f$ 、 $k_p$ 、 $k_t$  等的编评,并将测出的及聚合物手册 (1975 年版) 的其它聚合动力学数据录入数据库。为建立聚合反应数据库打下良好基础。

## 4. 聚合方法的研究

这方面的研究目的是将高分子化学与聚合反应工程紧密结合,为工业生产提供基础数据与依据,有的可制备特殊性能的产品。

### 4.1 微悬浮 (微乳液) 聚合:

此法是在正离子或负离子乳化剂和高级脂肪醇组成的复合乳化剂,在单体液滴中进行的聚合来制备单分散的乳胶粒。完成了 St、VC 的微悬浮聚合的研究。其中 VC 的微悬浮聚合方法生产 PVC 糊状树脂已进行试生产,并通过了化工部的鉴定。

### 4.2 乳液聚合:

开发了粒径从  $0.03 \sim 0.05 \mu\text{m}$  单分性聚苯乙烯微球的制备技术,完成了 MMA-AA, MMA-st-AA, BA-AA 核-壳乳液聚合及其结构和性能的研究,这类乳液可用于木器件乳液清漆。

### 4.3 丙烯腈 (AN) 水相沉淀聚合:

完成了 AN 水相沉淀聚合及共聚合,从间歇到连续聚合工艺的系统研究,其成果可为上海石化总厂的连续生产及消化引进技术提供依据和数据。

### 4.4 本体聚合:

完成了稀土催化异戊二烯本体聚合在 2 立升聚合釜内的放大实验,这聚合方法具有转化率高,聚合平稳,聚合物质量较好等特点,并可提高稀土催化效率,能节省能量及设备,有工业化应用前景。正在进一步落实厂家试生产。另外,已完成苯乙烯本体聚合动力学研究,可为工业生产提供完整数据。

## 5. 聚合物的优质化、高性能化、功能化

通过改变高分子的化学结构可以提高产物的性能,其中最常用的是共聚合,包括无规共聚合、接枝与嵌段共聚合。

### 5.1 聚烯烃的改性与功能化:

(1) 功能膜材料的研究: 通过研究开发了以聚烯烃为基础的四种富氧膜。其一是乙烯/丙烯/1-丁烯三元共聚物 (EPB),其二是聚丁二烯与聚硅氧烷的嵌段共聚物 (PB-b-PDMS),其

三是磺化乙丙三元共聚物的金属离子交联聚合物 (S-EPDM-Me)，它们的透氧率 ( $P_{O_2}$ ) 依次为  $2.35 \times 10^{-9}$ ， $5.97 \times 10^{-9}$  和  $1.21 \times 10^{-9} \text{cm (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg}$ ，而选择系数 ( $P_{O_2}/P_{N_2}$ ) 分别为 3.8，4.5 和 4.5；其四是丙烯/1-辛烯共聚物与聚丙烯微孔膜复合制备的富氧膜，其氧气通量为  $4.39 \times 10^{-4}$ ，选择系数为 3.51。另外磺化聚丙烯金属盐功能膜可用作液相分离膜，用于乙醇水溶液的浓缩。

(2) 共聚改性高分子材料：采用氯化乙丙共聚物弹性体 (CEP) 取代氯化聚乙烯 (CE)，将它与丙烯腈 (A) 和苯乙烯 (S) 接枝共聚，制得 ACS 树脂，其热稳定性比 ABS 好；通过乙丙共聚物弹性体臭氧活化而后进行自由基接枝苯乙烯、丙烯腈共聚合可得新型增韧塑料；乙烯和苯乙烯嵌段共聚物可得性能优于 ABS 工程塑料，有应用前景。

(3) 油品输送减阻剂：以乙烯、丙烯、长链  $\alpha$ -烯烃为原料，钒系体系催化共聚制备高分子量的共聚物，作为油品输送减阻剂。已获国家专利，并通过了试用，经专家评审已达到国内先进水平。另外以混合长链  $\alpha$ -烯烃为原料制备的减阻剂也通过了评审。

#### 5.2 新型带侧基液晶基元的液晶高分子：

首次合成横挂侧基液晶基元的丙烯酸酯单体，通过自由基聚合得到一类新型液晶高分子。进一步的研究表明横挂的侧基液晶基元可直接与主链相连，而不需要柔性间隔段。

#### 5.3 感光性、医用高分子材料：

重氮盐树脂可用作感光负性印刷板，但其合成技术未公开，因而首先进行二苯胺重氮盐树脂的制备研究，并改进其感光性能，这为重氮负性胶印印刷板的开发打下基础。聚醚氨酯 (PEU) 的接枝亲水性单体共聚，可增加膜表面亲水性而提高抗凝血性。

### 三、结语与展望

总的来说，本项目已完成计划内容，达到预期目标，有不少内容已超额完成，超出预期目标，有一些是增设内容。由于研究内容和取得的结果大多是开创性的研究，有的属于首创，有的修正或澄清了国外有争议的论点，因而研究水平在国内的同类研究中居于领先地位，许多研究工作达到国际水平或先进水平，有不少论文在国际上进行交流，得到国外同行的好评和关注。

与我们大项目有关的，由我们举办的四次在国内的国际学术会议，以及参加国外的会议来看，国外高分子的研究发展趋势表明，聚合反应的研究仍是高分子科学发展的基础，除了发展新的聚合反应与技术外，在提高引发或催化体系的活性，有效控制产物的结构，聚合物分子量与分子量分布，提高产物的高性能和功能方面都应特别重视。聚烯烃生产新发展的柔性聚合工程 (Flexible process of polymerization engineering) 的研究受到世人的瞩目。催化体系不仅要有高活性，催化剂颗粒要有一定的强度并有多种功能，产物不必后处理和造粒，在同一生产装置上生产不同的聚合物。在今后应继续开展和深入此类研究工作，而本项目的这些基础性系统研究，恰恰是今后承担上述任务的必要前提。

致谢：本文写作时得到大项目主持人和有关各子课题的负责人的帮助和支持，在此表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Preprints, The 5th Japan-China Symposium on Radical Polymerization, Osaka, Japan, August, 1988, p1, p21, p33, p45, p57, p93.
- [2] 高分子合成——聚合反应与机理学术论文报告会预印集, 中国, 南京, 1988年11月, AI-1, AI-11, AI-21 AI-24, AII-1 AII-12 AII-13, CI-1, CI-2, CI-6, CI-7, CI-11, CI-12, CI-15, CII-9, CII-10, CII-12, CII-14, CII-16 CII-18, E-25, E-26, E-33.
- [3] Preprints, China-Japan Bilateral Symposium on Polymer Science and Materials, Guangzhou, China, September, 1990, I08, I12, A26, A27, A55, B35, B38
- [4] Preprints, The 6th China-Japan Symposium on Radical Polymerization, Guilin, China, October, 1991, p27, p68, p101, p132, p156, p160, p164.
- [5] Preprints, IUPAC International Symposium on Olefin and Vinyl Polymerization and Functionalization——Reaction, Mechanism and Industrial Application, Hangzhou, China, October, 1991, PL-1, IL-1, IL-2, IL-3, IL-10, IL-11, IL-13, IL-16, AI. 1, AI. 2, AI. 3, AI. 5, AI. 19, AI. 20, AI. 22, AI. 24, AI. 29, B2. 3, B2. 5, B2. 8, B2. 9, B2. 14, B2. 15, B2. 23, C3. 6, C3. 19, C3. 27, C3. 28.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF OLEFIN, VINYL  
AND DIENE MONOMERS——MECHANISM, KINETICS  
AND REGULATION OF PRODUCT STRUCTURE

Qiu Kunyuan

(*Department of Chemistry, Peking University*)

Abstract

This paper describes the main results concerning the free radical polymerization of vinyl monomers such as acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene, vinyl chloride and Ziegler-Natta catalyst polymerization of olefin such as ethene, propene,  $\alpha$ -olefin, and coordination polymerization of butadiene, isoprene with rare earth catalyst system. These works were supported by the NSFC in a five years (1987—1991) research program entitled "Studies on the Polymerization of Olefin, Vinyl and Diene Monomers——Mechanism, Kinetics and Regulation of Product Structure". Seven subitems are included in this program, It covers: initiators for radical polymerization and photoinduced charge transfer polymerization, highly active Ziegler-Natta catalyst system, coordination polymerization of diene with rare earth catalyst system, copolymerization and function-alization, copolymerization of ethene, propene and 1-octene with Ziegler-Natta catalyst, the modeling theory of free radical polymerization, kinetics of polymerization, non-steady state model for kinetics of radical chain polymerization, mechanism and kinetics of radical polymerization by ESR, polymerization processes including bulk, suspension, solution, emulsion and microemulsion polymerization, and data bank system. The achievements made in this program during the past five years are introduced briefly. Up to the end of 1991, the research group published 48 papers in foreign journals and 200 papers in Chinese journals. The reserch group includes scientists from 7 departments in 6 universities and 1 institute in Academia Sinica. They organized 4 international symposium held in China during 1988 to 1991.