

· 综述 ·

非共轭二烯烃配位聚合研究进展:插入路径竞争与 聚合物结构调控

韩迎霞^{1,2} 杜莎莎^{1,2} 江立航^{1,2} 刘绍峰^{1,2,3*}

(青岛科技大学¹ 高分子科学与工程学院² 高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室
³ 山东省聚烯烃材料与循环利用重点实验室 青岛 266042)

摘要: 非共轭二烯烃是在配位聚合体系中表现出特殊反应行为的一类单体,分子中含有2个彼此不共轭的碳碳双键,在过渡金属催化剂作用下可产生多种插入路径并形成不同结构类型的聚合物,包括分子内环化形成环状结构、悬挂双键的保留、主链内部双键的生成以及长链支化结构的构筑。非共轭二烯烃参与聚合使反应过程较传统 α -烯烃体系更加复杂,同时为聚烯烃结构调控与功能化提供了新的分子设计途径。随着茂金属、后茂金属及限定几何构型催化剂等配位聚合体系的发展,研究逐步深化了对非共轭二烯烃插入方式及聚合物微观结构调控规律的认识,并获得了一系列具有环状结构、悬挂双键及长链支化等特征的聚烯烃材料。本文综述了非共轭二烯烃配位聚合的研究进展,归纳了不同插入路径的形成机理与结构特征,总结了催化剂结构、单体结构及反应条件对聚合行为和聚合物结构的影响,并讨论了该类单体在聚烯烃结构设计与功能化材料构筑中的应用前景。

关键词: 非共轭二烯烃; 配位聚合; 插入路径竞争; 聚合物微观结构; 功能化聚烯烃

Recent Advances in Coordination Polymerization of Nonconjugated Dienes: Insertion Pathway Competition and Polymer Microstructure Control

HAN Ying-xia^{1,2}, DU Sha-sha^{1,2}, JIANG Li-hang^{1,2}, LIU Shao-feng^{1,2,3*}

(¹College of Polymer Science and Engineering, ²State Key Laboratory of Advanced Optical Polymer and
Manufacturing Technology, ³Shandong Key Laboratory of High Performance Polyolefin Materials and Recycling,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: Nonconjugated dienes are a class of monomers that exhibit unique reactivity in coordination polymerization systems. These monomers contain two electronically isolated carbon-carbon double bonds, which can undergo multiple insertion pathways in the presence of transition metal catalysts, leading to diverse polymer microstructures. Typical structural motifs generated from these reactions include intramolecular cyclization to form cyclic units, retention of pendant double bonds, formation of internal double bonds in the polymer backbone, and the construction of long-chain branched architectures. The incorporation of nonconjugated dienes significantly increases the complexity of polymerization processes compared to conventional α -olefin polymerization systems, while simultaneously providing new molecular design strategies for polyolefin structure regulation and functionalization. With the development of coordination polymerization systems such as metallocene, post-metallocene, and constrained geometry catalysts,

青岛科技大学高分子研究专辑;2026-03-19 收稿,2026-04-28 录用

基金项目:国家自然科学基金(基金号 52573011,22371157),山东省自然科学基金(基金号 ZR2024JQ015)

* 通信联系人:刘绍峰,E-mail: shaofengliu@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.144

research has gradually deepened the understanding of the insertion modes of nonconjugated dienes and the regulation rules of polymer microstructures, and a series of polyolefin materials with characteristics such as cyclic structures, pendant double bonds, and long-chain branching have been obtained. This review summarizes the recent advances in the coordination polymerization of nonconjugated dienes. The mechanisms and structural characteristics of different insertion pathways are discussed, and the effects of the catalyst structure, monomer structure, and reaction conditions on the polymerization behavior and polymer microstructure are summarized. In addition, the potential applications of these monomers in polyolefin structure design and the development of functionalized polymeric materials are discussed.

Keywords: Nonconjugated dienes; Coordination polymerization; Insertion pathway competition; Polymer microstructure; Functionalized polyolefins

引用: 韩迎霞, 杜莎莎, 江立航, 刘绍峰. 非共轭二烯烃配位聚合研究进展: 插入路径竞争与聚合物结构调控. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.144

Citation: Han, Y. X.; Du, S. S.; Jiang, L. H.; Liu, S. F. Recent advances in coordination polymerization of nonconjugated dienes: insertion pathway competition and polymer microstructure control. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.144

聚烯烃材料因其原料来源丰富、加工性能优异及化学稳定性良好,在通用塑料和工程材料领域占据重要地位^[1]。然而,传统聚烯烃分子结构高度非极性、功能位点匮乏,这在一定程度上限制了其在高性能及功能化材料领域中的进一步应用^[2,3]。因此,如何在保持聚烯烃主体结构优势的同时引入可反应位点,实现结构与性能的协同调控,成为近年来聚烯烃研究的重要方向^[4-6]。非共轭二烯烃由于分子中含有2个彼此独立的碳碳双键,在配位聚合过程中能够提供多种插入路径,并有可能在聚合物链中保留悬挂双键结构,为后续功能化反应提供潜在位点,因此受到广泛关注。

非共轭二烯烃参与配位聚合时,体系反应行为明显复杂。分子中2个彼此独立的碳碳双键在第一次插入后仍保留一个可反应双键,该双键继续参与反应能够形成多种结构单元,包括保持未反应状态形成悬挂双键、发生分子内二次插入生成环状结构、通过 β -H消除与再插入形成主链内部双键等结构类型。在一定条件下,悬挂双键还可能与其他增长链发生反应,从而形成支化甚至交联结构。

由于多种反应路径在同一催化体系中同时存在并发生竞争,非共轭二烯烃配位聚合常被视为插入路径竞争体系。研究表明,催化剂结构、配体空间位阻、单体结构及反应条件均会影响不同路径的竞争关系,并改变聚合物微观结构类型。系统研究非共轭二烯烃配位聚合反应机理,对于聚烯烃结构设计与功能化材料构筑具有重要意义。

之前对非共轭二烯烃的综述报道,主要是聚焦于非共轭二烯烃环聚合的研究^[7],缺乏对非共轭二烯烃插入路径的全方位综述。本文从非共轭二烯烃的插入机理出发,总结了悬挂双键结构、环状结构、主链内部双键及长链支化结构等方面的研究进展,归纳了不同催化体系对聚合路径选择性和聚合物结构形成的影响。

1 非共轭二烯烃插入机理

非共轭二烯烃是指分子中含有2个彼此不共轭碳碳双键的单体,2个双键之间通常由若干亚甲基隔开。其中, α,ω -二烯烃(即双键分别位于分子链两端的线性二烯烃)是该类单体中最具代表性的结构类型,典型代表包括1,5-己二烯、1,7-辛二烯及其更长链同系物。需要指出的是,工业上用于乙烯-丙烯-二烯烃橡胶(EPDM)生产的其他类型的非共轭二烯烃单体(如乙叉降冰片烯,ENB)更倾向于单一插入路径。通常通过单次插入在侧链引入双键,其研究重点与本综述所关注的 α,ω -二烯插入路径竞争行为有所不同,因此本综述不对该类体系展开讨论。

由于2个双键在电子结构上相互独立,非共轭二烯烃在配位一插入聚合过程中可表现出类似2个独立 α -烯烃单元的反应特征。单体在首次插入后仍保留一个可进一步反应的双键,从而使体系呈现出多种竞争反应路径的特征。在典型配位一插入聚合循环中,非共轭二烯烃首先通过其中一个双键与金属中心配位并发生1,2-插入,形

成金属-碳键。插入后,若残余双键远离活性中心或受到空间位阻限制,则可在聚合物侧链以悬挂双键形式保留,从而在聚合物链上引入潜在反应位点,并形成可进一步功能化的结构单元;若残余双键仍位于活性中心邻近区域,则可能继续发生分子内反应,形成环状结构或主链内部双键。此外,残余双键还可能参与链间插入反应,引发分子间桥联,从而形成支化甚至交联结构。

1,5-己二烯单体在配位-插入聚合中的多路径竞争机理如图1所示^[8]。左侧红色区域表示单体通过1,2-插入进入主链后的2种典型反应方式。**Path-1**为连续1,2-插入过程。在该路径中,单体插入后残余双键未进一步参与反应,而是以悬挂乙烯基结构(VBX)的形式保留在聚合物侧链中。该反应路径有利于双键的保留,并为后续聚合物功能化提供潜在反应位点。**Path-2**为单体首先发生2,1-插入,随后经分子内1,2-插入环化,再经 β -烷基消除开环形成乙烯基结构单元(VTM),阐释了非共轭二烯烃插入后可能发生的分子内结构重排过程。右上蓝色区域对应**Path-3**,即分子内二次插入形成环状结构的反应路径。以1,5-己二烯为例,单体首次插入后残余双键仍可与金属中心再次配位并发生插入反应,从而形成1,3-取代环结构(MCP)。在空间位阻较小或单体浓度较高的条件下,该反应更容易发生,从而降低了聚合物中悬挂双键的保留比例。右下紫色区域对应**Path-4**,即主链内部双键的形成路径。在该路径中,非共轭二烯烃首先发生2,1-插入,随后经历 β -H消除与再插入过程,在聚合物主链中形成内部不饱和

结构单元(INT)。这一双线性插入机制表明,非共轭二烯烃不仅能够形成悬挂双键或环状结构,还可以构筑含内部双键的线型聚合物结构。

另外,残余双键在某些条件下仍可能与另一条活性链末端发生插入反应,从而产生分子间桥联结构,该过程进一步发展可形成长链支化甚至交联结构^[9]。需要指出的是,在上述多种插入路径中,不同反应路径并非彼此独立,而是在实际聚合过程中相互竞争,其选择性取决于动力学与热力学因素的协同作用。从动力学角度来看,分子内二次插入(环化路径)通常具有优势。这是由于残余双键在首次插入后仍位于活性中心附近,可在较低活化能条件下发生再次插入,从而优先形成环状结构。相比之下,悬挂双键的保留主要归因于残余双键未进一步反应,通常出现在空间位阻较大或链段构象调整受限的体系中。内部双键的形成涉及2,1-插入与 β -H消除/再插入过程,其路径选择性对催化剂电子结构较为敏感。在特定催化体系中,通过调控 β -H消除过程,可在一定程度上提高该路径的发生概率。链间反应(如长链支化或交联)则通常受扩散过程控制,其发生概率与体系中双键浓度密切相关,在高单体浓度或高转化率条件下更为显著。

总体而言,催化剂结构、单体结构及反应条件通过影响不同路径的竞争关系与中间体稳定性,共同决定了聚合物微观结构的形成。抑制分子内二次插入与环化、降低链间桥联反应概率可提高悬挂双键保留率,并避免支化增长与凝胶结构生成。

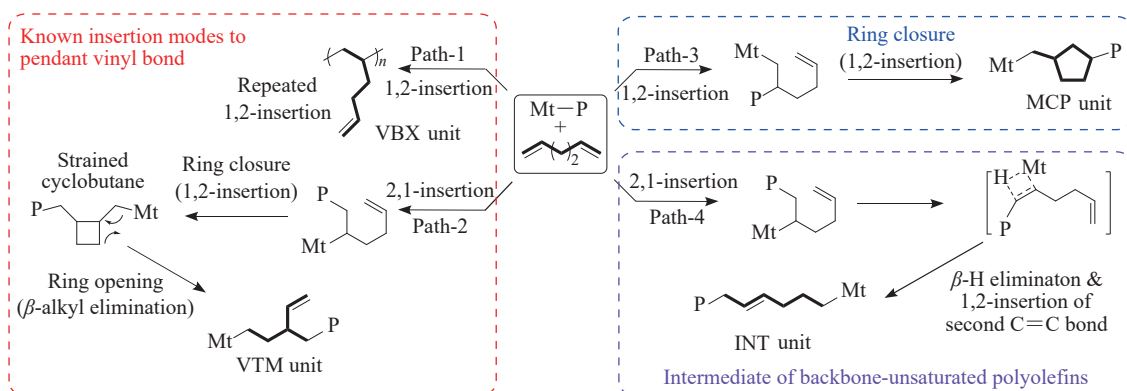


图1 1,5-己二烯配位聚合合成含双键活性中间体及环烯烃聚合物的聚合机理^[8]

Figure 1 Polymerization mechanism for the synthesis of double bond-containing reactive intermediates and cycloolefin polymers via coordination polymerization of 1,5-hexadiene^[8]

2 非共轭二烯烃配位聚合制备不同结构聚合物

2.1 环状结构聚合物

非共轭二烯烃在配位-插入聚合过程中形成环状结构,是该领域较早开展系统研究的内容^[10]。 α,ω -二烯单体在第一次插入进入主链后仍保留一个碳碳双键,该双键能够再次与金属中心配位并发生分子内插入反应,从而在聚合物链中形成环状结构单元。早期研究表明,分子内再次插入形成环结构的过程在动力学和热力学上均较为有利,往往比悬挂双键保留路径更容易发生。因此,环状结构在非共轭二烯烃配位聚合中成为常见的微观结构特征。

20世纪中期,Marvel等首次利用传统齐格勒-纳塔催化剂体系研究了1,5-己二烯的聚合行为,发现其在 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 等体系下主要发生分子内环化反应,生成以亚甲基-1,3-环戊烷单元为主的聚合物结构^[11]。随后,Cheng等通过高分辨核磁共振($^{13}\text{C-NMR}$)对聚(1,5-己二烯)的微观结构进行了详细表征,确认主链中五元环单元为主要重复单元,并进一步分析了顺式与反式构型的比例^[10]。这一阶段的研究奠定了非共轭二烯烃“环聚合”概念的基础,明确了1,2-插入后通过分子内再插入形成五元环结构的基本机理。进入20世纪90年代,均相茂金属催化体系的出现推动了环聚合向立构可控的方向发展。Waymouth课题组报道了茂钨催化剂(图2, Cat 1)催化1,5-己二烯环聚合的研究,首次实现了对环单元顺反构型比例的调控(图2)^[12,13]。这一发现表明,催化剂配体结构不

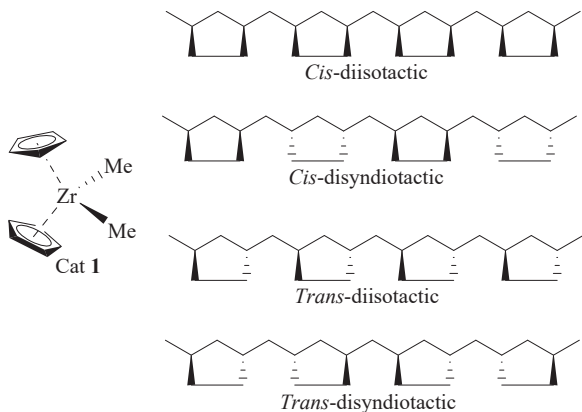


图2 聚(1,5-己二烯)的立构规整构型^[12,13]

Figure 2 Stereoregular configurations of poly(1,5-hexadiene)^[12,13]

仅影响单体插入路径,还直接决定环状结构的立体选择性,使非共轭二烯烃环聚合从“结构生成”阶段进入“立构控制”阶段。与此同时,Doi等利用钒催化体系实现了1,5-己二烯的活性聚合,获得了窄分子量分布的环状聚合物,为后续结构精确调控提供了新的技术路径^[14]。

21世纪初,Naga课题组系统研究了乙烯与非共轭二烯烃共聚体系中环化插入的竞争机制^[15]。他们通过对桥连与非桥连茂钨催化剂的对比研究,指出催化剂空间构型对环化比例具有决定性影响。在乙烯/1,5-己二烯体系中,除了形成五元环结构外,还观察到不同插入顺序对微观结构分布的影响。具体而言,不同插入顺序会改变残余双键在聚合链中的位置及其与金属活性中心的空间关系。例如:连续1,2-插入通常使残余双键远离活性中心,更倾向于以悬挂双键形式保留;而2,1-插入则更易使残余双键处于有利于进一步反应的位置,从而促进分子内二次插入形成环状结构,或通过 β -H消除/再插入生成主链内部双键。因此,不同插入顺序通过调控后续反应路径的可及性,直接影响聚合物中各类结构单元的分布比例。随后,该课题组在乙烯/1,7-辛二烯共聚体系中发现了更为复杂的环化路径,不仅生成1,3-环庚烷结构,还可通过倒数第二位插入机制形成1,5-二取代环壬烷单元(图3)^[16,17]。这些研究首次揭示了不同链长非共轭二烯烃在环尺寸选择性方面的差异。

2010年以后,研究开始关注环状结构单元对聚烯烃材料性能的影响。Li课题组利用吡啶胺基钨催化剂(图4, Cat 2)实现了 α,ω -二烯烃的高选择性环聚合,在1,5-己二烯体系中获得以1,3-环戊烷结构(MCP)为重复单元的聚合物,并表现出接

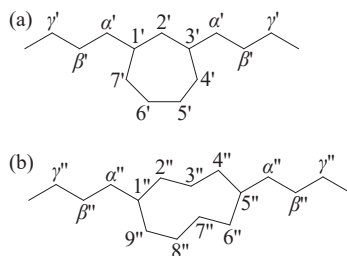


图3 乙烯/1,7-辛二烯共聚物存在的环结构:(a) 1,3-环庚烷(CY7)单元;(b) 1,5-环壬烷(CY9)单元^[17]

Figure 3 Cyclic structures in ethylene/1,7-octadiene copolymers: (a) 1,3-cycloheptane (CY7) unit; (b) 1,5-cyclononane (CY9) unit^[17]

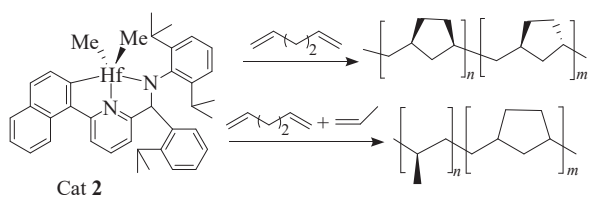


图4 使用吡啶胺基铪催化剂制备的1,5-己二烯均聚物及丙烯与1,5-己二烯共聚物的结构^[19]

Figure 4 Structure of 1,5-hexadiene homopolymers and propylene/1,5-hexadiene copolymers prepared using the hafnium catalyst^[19]

近完全的环化选择性和较高的立构规整性^[18]。随后在丙烯/1,5-己二烯共聚体系中，利用该催化剂实现了仅含环状结构单元的聚合物合成(图4)^[19]。研究表明，随着环单元含量增加，材料由典型的热塑性行为逐渐转变为弹性体行为，熔融焓与结晶度显著下降。这一结果说明环结构能够有效调控聚烯烃链段堆砌方式及其力学性能。与完全环化体系相比，de Stefano等通过丙烯与1,5-己二烯的共聚反应，在茂金属铪催化体系下实现了五元环结构(MCP)与不饱和侧基(VBX)的协同引入^[20]。研究表明，在该体系中，1,5-己二烯既可通过分子内二次插入形成环状结构单元，也可通过单次插入在侧链保留悬挂双键，从而在聚丙烯主链中同时引入2类结构单元，形成具有双重结构特征的共聚物。与完全环化体系相比，这种结构不仅能够调控聚合物的结晶行为，还为后续化学功能化提供了反应位点。

Li课题组在1-丁烯与1,5-己二烯的共聚体系(图5)中进一步发现，五元环结构单元的引入会显著改变聚丁烯晶型转变行为及其晶型记忆效应，表明环状结构不仅影响结晶形态，还能够调控晶体重排过程中的动力学行为^[21]。这一结果进一步说明，环结构单元可以调节聚烯烃结晶行为与结构稳定性。

在此基础上，Li课题组近期将研究进一步拓展至结构功能化设计，报道了4-甲基-1-戊烯(4M1P)与含硅 α,ω -二烯单体3,3-二甲基-3-硅

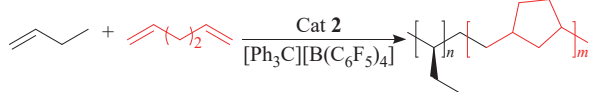


图5 吡啶胺基铪/有机硼催化剂催化1-丁烯/1,5-己二烯共聚^[21]

Figure 5 Copolymerization of butene-1/1,5-hexadiene using the hafnium/organoboron catalyst^[21]

基-1,5-己二烯(DSH)的共(均)聚研究(图6)^[22,23]。在吡啶胺基铪催化剂/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/TIBA催化体系下，DSH单体发生完全环化插入，形成高比例五元硅杂环结构，且保持>90%的cis选择性和较高等规度。规则分布的硅杂环结构单元能够同时提高链段刚性并削弱链间规整堆砌，从而产生结晶抑制与链段刚性增强的协同效应。这些研究表明，非共轭二烯烃环聚合体系已从早期的结构生成研究，逐渐发展为能够通过催化剂与单体设计实现微观结构调控和性能定向设计的研究。

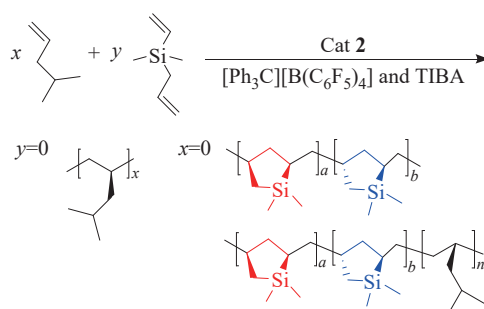


图6 4M1P与DSH的(共)均聚反应^[23]

Figure 6 (Co)polymerization of 4M1P and DSH^[23]

近年来，环聚合研究也逐步由单纯的结构生成与选择性控制，发展到立构调控与功能调控相结合的新阶段。Sita课题组通过引入链转移调控策略，实现了1,6-庚二烯的立构可编程环聚合(图7)，在保持较高立构规整性的同时，有效调节了不同环尺寸结构单元的比例^[24]。进一步研究表明，通过精确控制五元环与六元环单元在主链中的分布比例，可以在较宽范围内调控聚合物的玻璃化转变温度。上述工作也表明，非共轭二烯烃的环聚合已从早期的路径探索阶段，迈入能够实

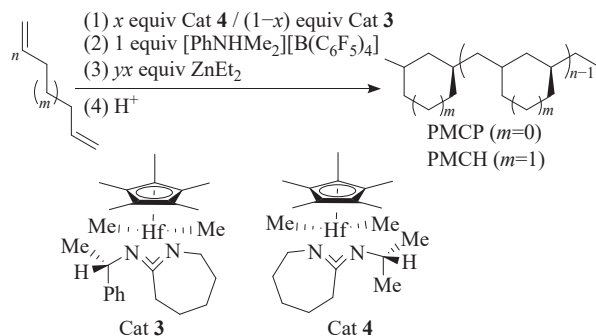


图7 1,5-己二烯与1,6-庚二烯的立体调控活性配位链转移环聚合反应^[24]

Figure 7 Stereomodulated living coordinative chain transfer cyclopolymerization of 1,5-hexadiene and 1,6-heptadiene^[24]

现微观结构精细设计与性能可调控的新阶段。

此外, Hou课题组利用半夹心稀土催化体系(图8, Cat 5~7), 实现了功能化 α,ω -二烯烃的高区域与高立构选择性环聚合(图8), 并通过实验与密度泛函理论(DFT)计算相结合, 揭示了配体空间效应与金属-杂原子相互作用对环化路径的调控机制。这一工作将环聚合从简单碳氢体系拓展至含杂原子功能单体, 为构建功能化环状聚烯烃提供了新的可能^[25]。

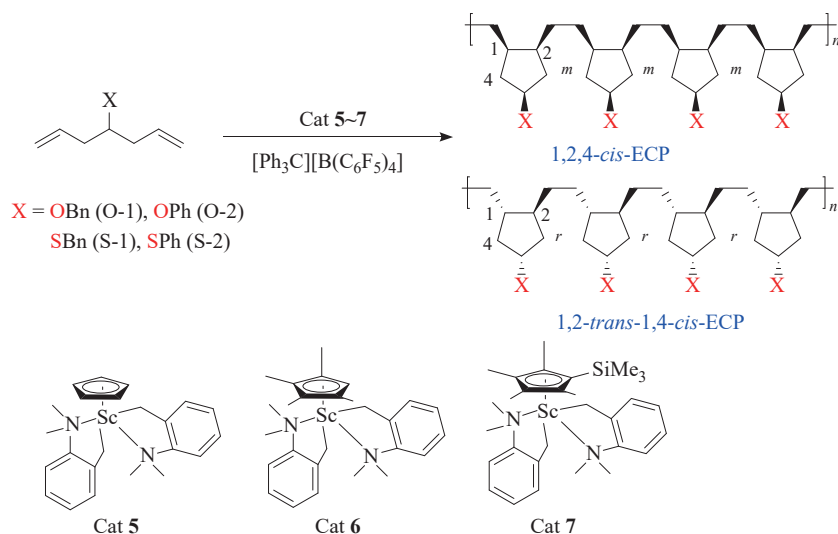


图8 钪催化剂催化的杂原子官能化1,6-庚二烯的环聚合反应^[25]

Figure 8 Sc-catalyzed cyclopolymerization of heteroatom-functionalized 1,6-heptadienes^[25]

2.2 悬挂乙烯基聚合物

非共轭二烯烃在配位-插入聚合体系中的早期研究主要集中于环化聚合行为, 而悬挂乙烯基结构的构建则是在对插入路径机制的深入理解之后, 才逐渐受到关注。

20世纪90年代初, Waymouth课题组率先系统研究了1,5-己二烯在茂钪金属催化体系中的聚合行为^[12,27]。结果表明, 在该类催化剂作用下, 1,5-己二烯主要发生分子内环化反应, 生成以亚甲基-1,3-环戊烷为特征的结构单元。该研究主要关注环化插入过程及其所形成结构单元的立体构型特征。值得注意的是, 其¹³C-NMR分析表明, 在特定条件下仍存在未完全环化的插入单元, 表明部分双键能够在聚合过程中得以保留。该结果为后续非环化插入路径及悬挂双键结构的研究提供了重要依据^[27]。

随后, Waymouth等又在1997年报道了限定几何构型钛催化剂(图9, Cat 8)催化1,5-己二烯的

除完全环化体系外, 在部分催化体系中非共轭二烯烃的环化插入仅表现为优势路径而非唯一反应路径。Hou课题组还报道了钪催化体系(图8, Cat 7)催化1,5-己二烯与苯乙烯或乙烯的共聚反应^[26]。研究表明, 1,5-己二烯在该体系中优先发生分子内二次插入形成环结构单元, 但仍可与其他单体共聚并形成不同结构单元。该结果表明, 稀土金属催化剂能够显著促进二烯烃环化插入, 但环化程度仍受单体结构及共聚条件的影响。

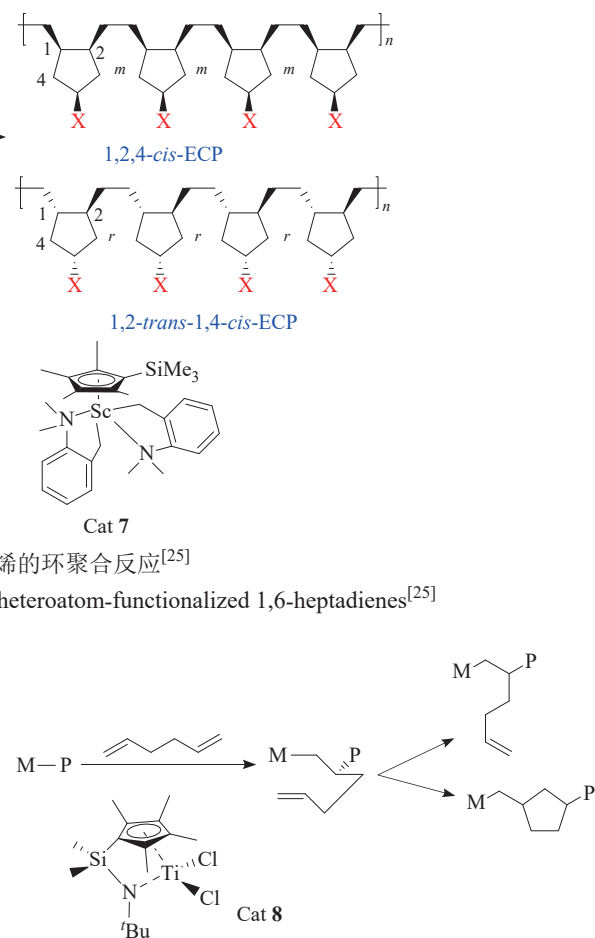


图9 CGC-Ti催化1,5-己二烯的均聚反应^[13]

Figure 9 Homopolymerization of 1,5-hexadiene catalyzed by CGC-Ti^[13]

均聚与共聚行为(图9)^[13]。研究发现, 二烯烃浓度对环化与悬挂双键比例具有决定性影响: 在较低二烯烃浓度条件下更易发生环化, 而提高单体浓度则增加未环化单元比例。该研究表明悬挂乙烯基结构的生成, 来源于不同反应路径之间的竞争过程, 其比例受反应动力学和单体浓度调控。

进入21世纪后, 研究开始关注悬挂乙烯基结构的可控构建。2002年, Coates课题组在1,5-己

二烯体系中提出“插入-异构聚合”机理，通过单体 2,1-插入和 β -H消除重排形成含乙烯基取代基的聚丙烯共聚物(图 10)^[28]。该工作表明，悬挂乙烯基结构可以通过特定插入路径稳定生成，并能够在窄分子量分布条件下获得含可反应乙烯基侧基的聚烯烃材料，从而为后续嵌段共聚反应及聚合物后修饰提供潜在反应位点。

2000年前后，Naga课题组系统研究了乙烯和 1,7-辛二烯的共聚，指出该类二烯烃在配位聚合过程中主要存在 3 种竞争路径：连续 1,2-插入反应生成含悬挂乙烯基结构的链段，插入后发生分子内环化形成环状结构，以及悬挂双键与其他增长

链发生反应导致支化或交联结构的形成^[15,16,29]。研究表明，桥连与非桥连茂锆催化剂(图 11, Cat 10~16)由于配体结构差异，在非共轭二烯烃单体的插入方式及插入路径选择性方面表现出明显差异，从而影响共聚物中悬挂乙烯基结构与环状结构单元的比例。该工作进一步揭示了茂锆催化剂配体结构在调控非共轭二烯烃插入行为及共聚物微观结构方面的重要作用。

2007年，Nomura课题组进一步推动了该方向的发展。他们采用半茂钛催化剂(图 12, Cat 17和 Cat 18)实现了 1,7-辛二烯的“重复 1,2-插入”，悬挂末端双键选择性高达 92%(图 12)^[30]。与传统环化

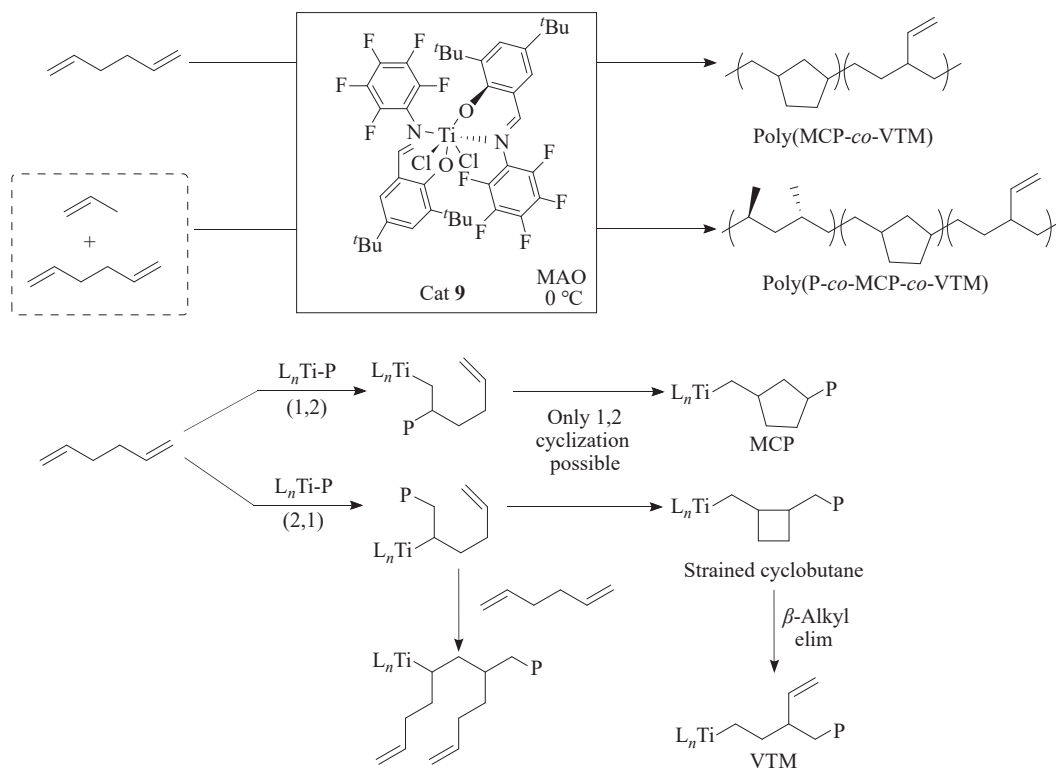


图 10 1,5-己二烯的均聚和丙烯与 1,5-己二烯的共聚以及插入-异构聚合机制^[28]

Figure 10 Homopolymerization of 1,5-hexadiene, copolymerization of propylene with 1,5-hexadiene, and insertion-isomerization polymerization mechanism^[28]

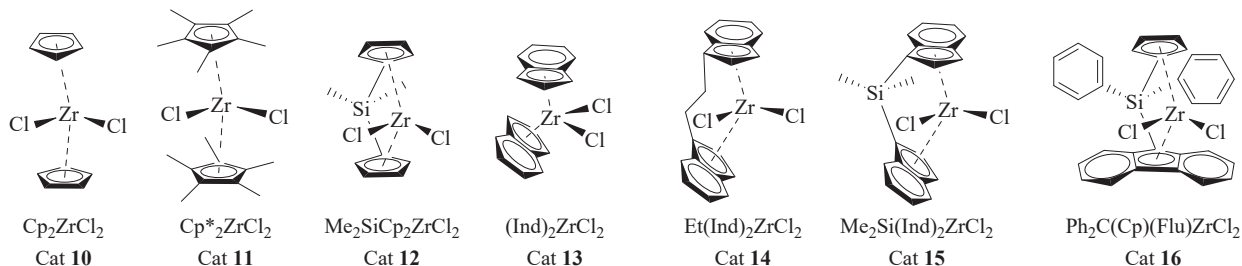


图 11 聚合所用的桥连与非桥连茂锆催化剂^[15]

Figure 11 Bridged and non-bridged metallocene zirconium catalysts used in polymerization^[15]

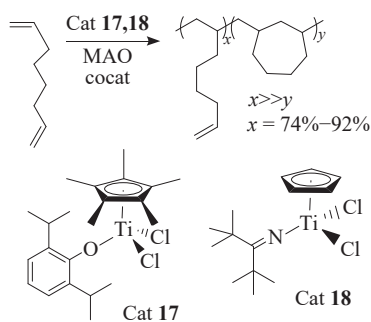


图 12 半茂钛催化剂催化1,7-辛二烯均聚^[30]

Figure 12 Homopolymerization of 1,7-octadiene catalyzed by half-metallocene catalysts^[30]

倾向体系不同,该催化剂明显抑制了分子内成环路径,使悬挂双键得以高效保留。更重要的是,该课题组通过对悬挂乙烯基进行羟基化修饰,并进一步引发开环聚合实现聚合物的后功能化,验证了悬挂乙烯基作为反应性位点的实用价值(图13)。

随后, Soares 等对 CGC-Ti 催化乙烯/1,7-辛二烯共聚体系得到的共聚物进行了系统的微观结构分级分析^[9]。研究发现,低分子量部分中悬挂乙烯基含量较高,而高分子量组分中更易形成长链支化结构。这表明悬挂双键既可能作为后修饰位点,也可能进一步参与链间反应形成支化结构。

近年来,非共轭二烯烃悬挂双键结构的研究逐渐与功能化策略结合。例如, Palucci 等在2021年报道了 α,ω -二烯烃与乙烯及环烯烃的三元共聚体系。研究表明,不同链长的非共轭二烯烃对结构单元分布具有显著影响。以1,5-己二烯为例,其均聚物中环状结构单元占比高达65.0 mol%,而悬挂双键结构为32.0 mol%,内部双键为3.0 mol%,表明短链二烯烃显著倾向于分子内二次插入形成环状结构。相比之下,当链长增加至

1,7-辛二烯时,其与乙烯共聚物中未观察到环状结构单元,而主要由悬挂双键结构(约8.0 mol%)和内部双键结构(约1.7 mol%)构成,显示环化反应基本被抑制。此外,在三元共聚体系中亦呈现相同趋势:1,5-己二烯体系中仍可检测到一定比例的环状结构(约6.1 mol%),而1,7-辛二烯体系中则完全未检测到环状结构单元。

上述结果表明,随着 α,ω -二烯烃链长增加,末端双键与活性中心之间的空间距离增大,分子内二次插入(环化)路径在动力学上逐渐不利,其竞争优势降低,从而使悬挂双键结构的保留比例提高。另外,所得聚合物可通过巯基-烯反应实现极性基团引入(图14),证明悬挂乙烯基结构在后修饰中的高效可转化性^[8]。

本课题组研究表明,在钪金属催化体系(图15, Cat 19 和 Cat 20)作用下,1,5-己二烯能够发生配位-插入聚合并保留一定比例的悬挂乙烯基结构(最高约11 mol%),为后续功能化反应提供了有效反应位点。同时,适量悬挂双键的引入既能够提供反应活性位点,又可避免过高双键含量导致的交联或凝胶化问题,从而有利于保持聚合物的可加工性。在此基础上,通过巯基-烯点击反应对含悬挂双键的聚(1,5-己二烯)进行功能化改性,进一步构筑了聚烯烃-聚乳酸接枝共聚物(图15),可用于商业化聚乳酸材料的高效增韧^[31]。

2.3 内部双键聚合物

与形成悬挂乙烯基或环状结构单元不同,非共轭二烯烃在配位-插入聚合过程中还可能通过“双线性插入”路径,在聚合物主链中保留内部碳碳双键结构。这类结构的形成通常涉及第一次双

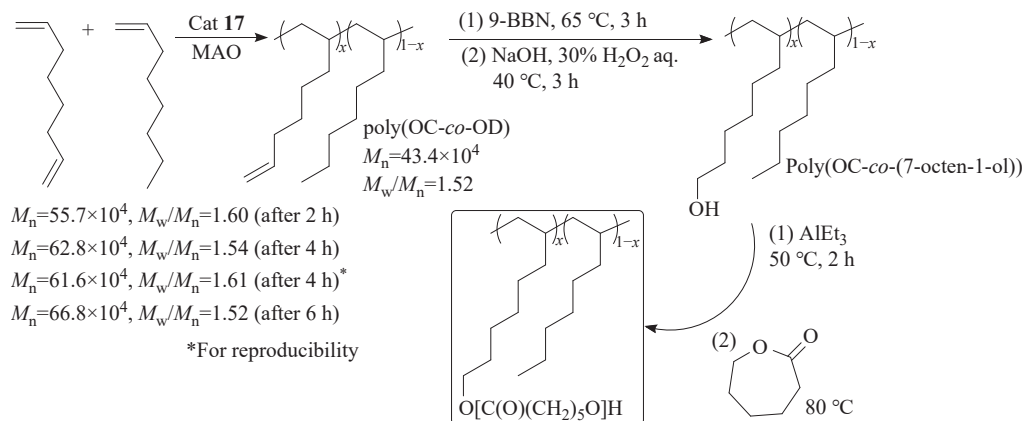
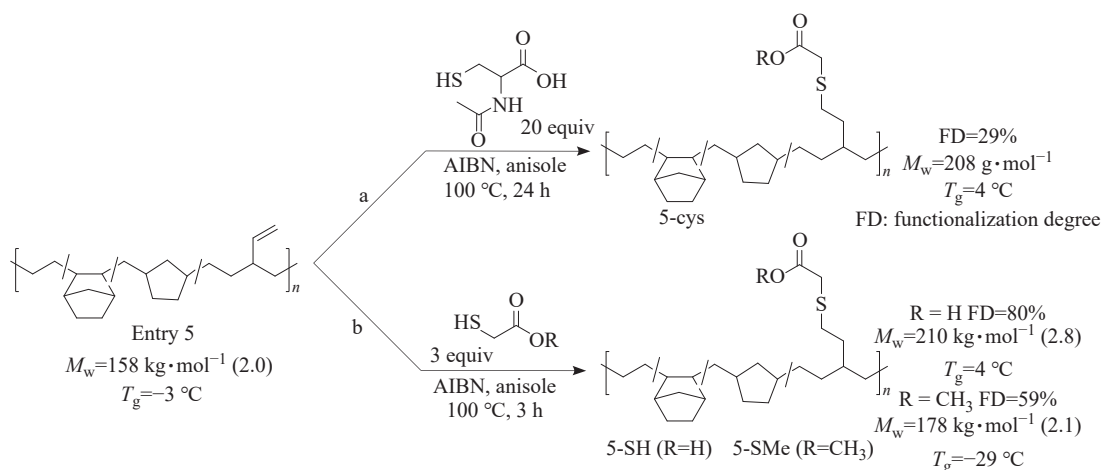
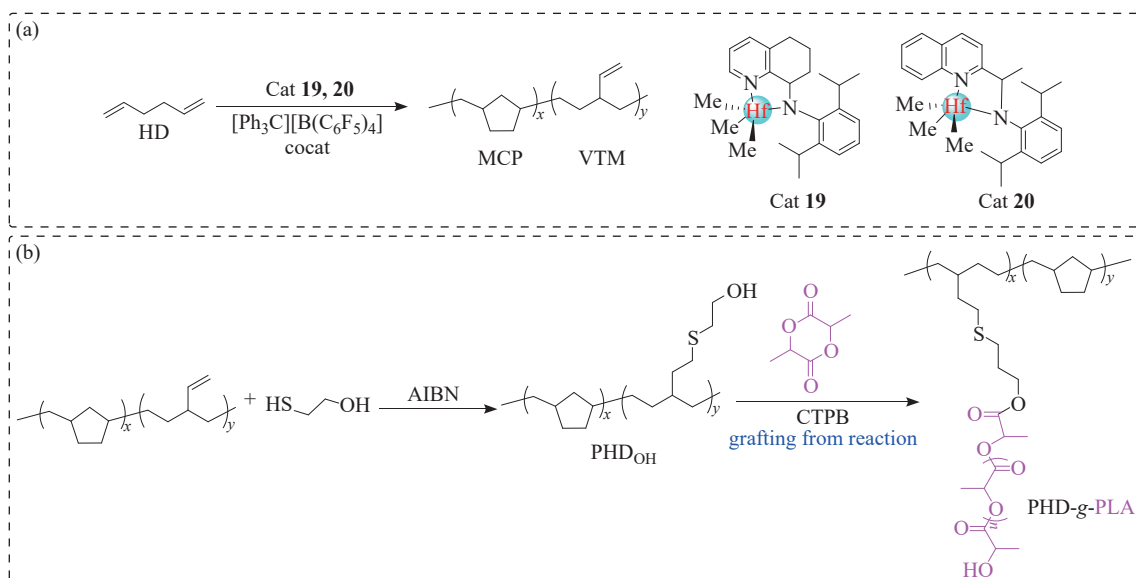


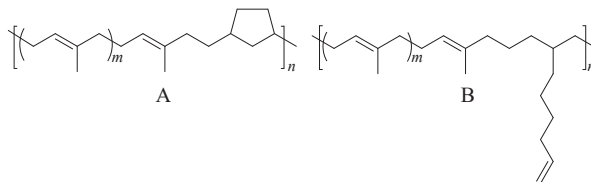
图 13 1-辛烯和1,7-辛二烯共聚及后续功能化^[30]

Figure 13 Copolymerization of 1-octene and 1,7-octadiene and subsequent functionalization^[30]

图 14 共聚物的聚合后功能化^[8]Figure 14 Post-polymerization functionalization of copolymer^[8]图 15 铪催化1,5-己二烯聚合及其后功能化示意图^[31]Figure 15 Schematic diagram of hafnium-catalyzed polymerization of 1,5-hexadiene and its post-functionalization^[31]

键发生2,1-插入生成金属-烷基中间体,随后经 β -H消除生成金属-氢物种,再由第二个双键发生1,2-插入,从而在主链中形成内部不饱和单元。由于该路径与传统的环化插入在动力学上存在竞争关系,因此其选择性高度依赖催化剂结构及反应条件的精细调控。

早期关于内部双键结构的研究多集中于非共轭二烯烃与共轭二烯烃或 α -烯烃的共聚体系。2002年, Bonnet和 Visseaux等报道了异戊二烯与 α,ω -二烯烃的共聚反应(图16)^[32]。他们发现,1,5-己二烯在该体系中主要发生环化插入,而1,7-辛二烯则倾向于单端插入并保留悬挂双键,但在一定条件下仍可能发生进一步反应。通过¹³C-NMR

图 16 共聚物A: 聚-1,4-反式(异戊二烯-共聚-亚甲基环戊烷); 共聚物B: 聚-1,4-反式(异戊二烯-共聚-辛二烯)^[32]Figure 16 Copolymers A: poly-1,4-*trans*(isoprene-co-methylenecyclopentane); Copolymers B: poly-1,4-*trans*(isoprene-co-octadiene)^[32]

分析,他们观察到部分链段存在未参与环化的内部不饱和结构,表明双线性插入与环化插入存在竞争。这一工作虽未实现高选择性的内部双键构筑,但揭示了不同链长二烯烃在插入模式上的差

异,为后续调控内部双键结构奠定了基础。

随后,围绕内部双键形成机制的研究逐渐转向催化剂空间效应与电子效应的协同调控。随着铁、钴等后过渡金属催化体系的发展,研究者开始关注如何通过抑制环化路径而增强双线性插入选择性。近年来,Huang课题组系统研究了硫亚胺喹啉配体铁配合物(图17, Cat 21)催化 α,ω -二烯烃的聚合行为,发现该体系能够以前所未有的高选择性实现双线性插入,从而在主链中构筑内部双键结构(图17)^[33]。机理研究表明,二烯单体首先发生2,1-插入,随后经历 β -H消除生成金属-氢活性中心,并伴随链段异构化;继而残余双键发生1,2-再插入,最终形成线性不饱和结构单元。通过调节配体空间位阻,可以有效抑制环化路径,从而显著提高内部双键的选择性。DFT计算进一步表明,双线性插入路径在特定配体环境下具有更低的能垒。

在乙烯与 α,ω -二烯烃共聚体系中,该类铁催化体系同样表现出较高的内部双键保持能力,二烯烃插入比例可达到较高水平,同时聚合物仍保持高度线性结构。尽管所得聚合物分子量相对有限,但其主链内部双键的规则分布为后续化学转化提供了理想位点。这种结构不同于悬挂双键结构,其双键直接位于主链骨架之中,因此在后续氢化、环氧化或点击反应过程中,可实现聚烯烃主链的均匀功能化。

2.4 长链支化与梯式结构聚合物

在非共轭二烯烃参与的配位聚合研究中,除悬挂双键结构、环状结构及内部双键结构外,近年来逐渐兴起的一类重要结构类型是通过 α,ω -二烯烃构建的可控长链支化聚合物^[34,35]。该结构类型突破了传统高压自由基聚乙烯(低密度聚乙烯,

LDPE)中支化结构不可控的局限,使支化单元能够在分子尺度上实现程序化构筑,因而在加工性能调控方面具有重要潜力。

早期研究主要尝试在传统齐格勒-纳塔催化体系中引入1,9-癸二烯,以实现长链支化结构构筑。Dong课题组系统评估了 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化体系下的1,9-癸二烯/乙烯共聚行为(图18)^[36]。研究表明,在较低单体浓度条件下,1,9-癸二烯主要以单端插入方式引入主链。但所得聚合物中悬挂乙烯基结构含量极低($<0.1 \text{ mol}\%$),从而限制了长链支化结构的有效构筑。同时,随着1,9-癸二烯浓度增加,虽然能够诱导长链支化结构生成,但伴随出现比例增加的凝胶化现象(凝胶最高可达15 wt%),且分子量持续下降。流变学分析显示,零剪切黏度(η_0)与特征松弛时间(λ)在一定1,9-癸二烯浓度范围内增加,表明存在长链支化形成;但进一步提高1,9-癸二烯浓度则导致不可避免的链间交联与凝胶生成。该研究揭示了传统单链增长催化体系中的本质问题: α,ω -二烯的第二个双键在链附着状态下反应活性显著降低,使其更倾向形成悬挂乙烯基而非有效跨链连接结构;而当通过提高单体浓度来增加双键反应概率时,又会诱发链间偶联与凝胶化风险。在该聚合体系中,低单体转化率条件下通常只能形成少量支化结构,而提高转化率虽可增加支化形成概率却易引发链间偶联并产生凝胶。这种转化率与支化结构之间的矛盾,长期限制了可控长链支化聚乙烯(LCB-PE)在工业上的生产。

Santoro等研究了 α,ω -二烯烃在茂金属催化乙烯聚合中的长链支化促进作用。在加入1,10-十一碳二烯或1,7-辛二烯后,即使在较低二烯浓度下也能显著改变所得聚乙烯的流变行为^[37]。机

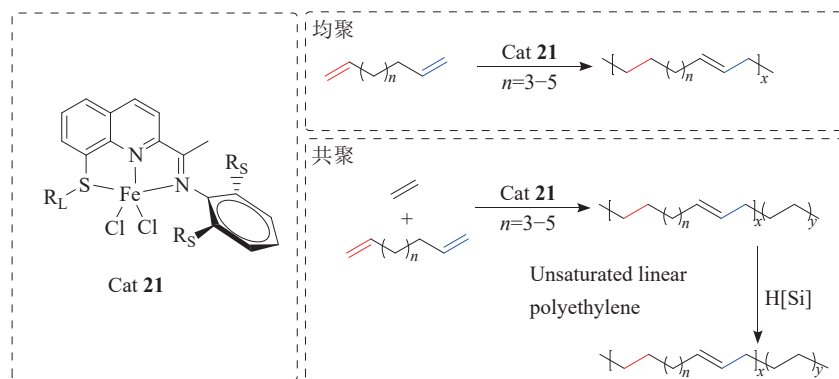


图17 硫亚胺喹啉配体铁配合物催化 α,ω -二烯的聚合^[33]

Figure 17 Polymerization of α,ω -dienes catalyzed by iron complexes with sulfilimine quinoline ligands^[33]

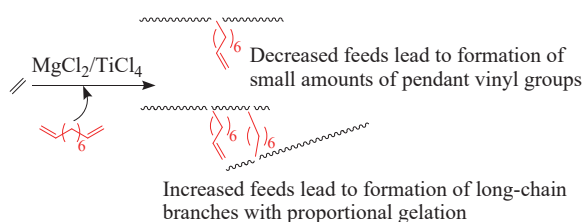


图 18 使用齐格勒-纳塔催化剂进行1,9-癸二烯/乙烯共聚制备长链支化聚乙烯(LCB-PE)^[36]

Figure 18 1,9-Decadiene/ethylene copolymerization with Ziegler-Natta catalyst to LCB-PE^[36]

理研究表明，二烯烃单体首先通过一个双键插入聚合链，随后剩余双键可与另一活性链末端发生插入反应，从而形成长链支化结构。DFT 计算进一步支持了该二次插入路径在 LCB 形成中的关键作用。

在此基础上，2024年，Froese等提出“双链增长催化剂”策略，从催化机理层面解决了上述矛盾(图19)^[38]。该类单阴离子配体金属催化剂在活化后可同时携带2条增长链，使 α,ω -二烯烃能够在同一金属中心上顺序跨接两条聚合链，形成“梯

式支化”结构，而非依赖链间随机偶联。该机制显著降低了悬挂乙烯基中间体浓度，也避免了高浓度双键诱发的凝胶化问题。分子量分布未出现高分子量拖尾，流变行为则表现出明显的应变硬化特征，接近传统LDPE的加工性能。这标志着非共轭二烯烃在工业可控长链支化领域取得机制层面的突破。

随后，Wang课题组也报道了一种基于 α,ω -二烯烃单体的双链增长催化体系，通过链转移与链增长协同作用，使二烯烃单体在聚合过程中形成长链支化结构(图20)^[39]。该体系能够在较高单体转化率条件下保持良好的溶液聚合稳定性，从而避免传统体系中因链间偶联导致的凝胶化问题。研究表明，通过调控二烯烃结构与催化剂结构，可实现长链支化密度与聚合物分子量的协同调控，为可控长链支化聚乙烯的设计提供了新的催化策略。

在上述研究基础上，可以对非共轭二烯烃配位聚合中微观结构调控的主要规律进行初步归

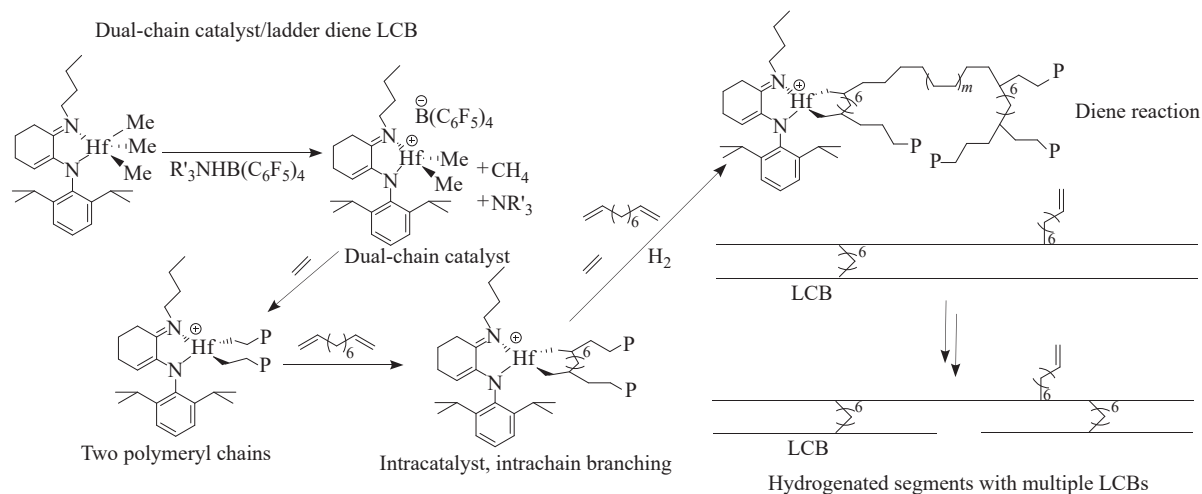


图 19 双链催化剂催化形成LCB的机理示意图^[38]

Figure 19 Schematic diagram of the mechanism of LCB formation catalyzed by double-stranded catalysts^[38]

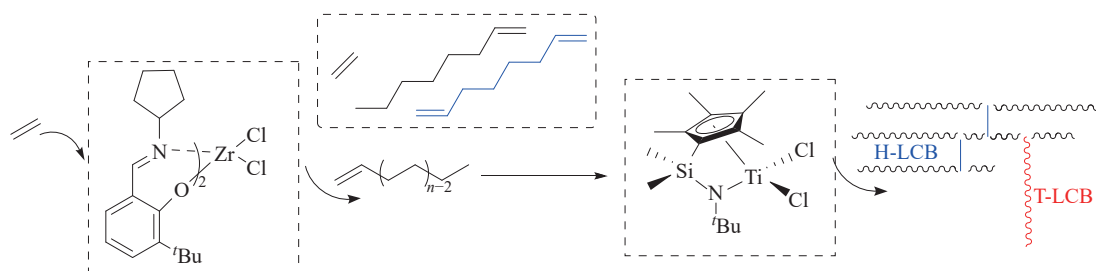


图 20 乙烯/1-辛烯/1,7-辛二烯串联催化合成双长链支化聚烯烃弹性体^[39]

Figure 20 Tandem catalytic synthesis of dual long-chain branched polyolefin elastomers (DPOEs) from ethylene, 1-octene and 1,7-octadiene^[39]

纳。总体而言,不同插入路径的选择性主要由催化剂结构、单体构型及反应条件的协同作用所决定。从催化剂结构来看,金属中心的电子性质与配体空间位阻是影响插入路径的关键因素。电子较为缺乏或配位环境较为开放的催化剂通常更有利于单体的进一步配位与插入,从而促进分子内二次插入或链间反应;而空间位阻较大的催化体系则倾向于抑制进一步反应,使悬挂双键得以保留。从单体结构角度来看,双键位置与链长决定了残余双键的空间可及性。 α,ω -二烯烃由于双键位于链端,更易发生多路径竞争行为;而链长增加或构型受限则会降低分子内反应几率,从而降低成环的几率。此外,反应条件(如单体浓度、温度及反应时间)通过影响反应动力学过程,在一定程度上调控链间反应与分子内反应之间的竞争关系。因此,非共轭二烯烃配位聚合的本质可理解为多因素耦合调控下的插入路径选择问题。通过对催化剂、单体及反应条件的协同设计,可以在分子尺度上实现对聚合物微观结构的定向调控。

3 非共轭二烯烃结构对聚烯烃性能的影响

非共轭二烯烃在配位聚合体系中的引入不仅改变了单体插入路径和聚合物微观结构,还对聚烯烃材料的结晶行为、力学性能及加工性能产生显著影响。根据不同插入路径形成的结构类型,聚合物链中可以存在环状结构、悬挂双键、主链内部双键以及长链支化等结构单元。这些结构单元在分子尺度上改变了聚合物链的构象、链间相互作用及链段运动能力,从而对材料宏观性能产生重要影响。

3.1 环结构对结晶行为的影响

在非共轭二烯烃配位聚合体系中, α,ω -二烯烃通过分子内二次插入可形成环状结构单元,从而在聚合物主链中引入周期性或无规分布的环结构。这类结构的形成已在多种催化体系中得到验证,并被认为是非共轭二烯聚合区别于传统 α -烯烃聚合的重要特征之一^[7]。

从分子结构角度来看,环状单元作为嵌入主链的刚性结构,会改变链段构象并破坏其规整堆砌能力。与线性聚烯烃相比,这种结构扰动使分子链难以形成长程有序排列,从而显著影响聚合

物的结晶行为。已有研究表明,在丙烯/1,5-己二烯体系中,可实现高比例环结构单元的引入,并伴随着结晶度的逐步降低以及材料由热塑性向弹性体行为的转变^[19]。这一转变与结晶度下降及链段规整性降低密切相关。

值得注意的是,最新研究进一步揭示了环结构对“结晶-力学关系”的精细调控作用。在4-甲基-1-戊烯/1,5-己二烯共聚体系中,随着MCP环结构含量由约4 mol%增加至17.6 mol%,聚合物结晶度由约53%逐渐下降至完全无定形,同时熔融温度持续降低,最终在高含量下失去结晶能力。然而,即使在结晶度显著降低的情况下,材料仍能保持较高的熔融温度(>120 °C)及力学强度,并表现出显著增强的延展性(断裂伸长率最高接近500%)^[40]。这一结果表明,环结构的引入并非简单地削弱结晶能力,而是在降低结晶度的同时,通过调节非晶相与晶相的协同作用,实现材料刚性与延展性的协同优化。此外,该体系中还观察到拉伸诱导介晶结构形成等现象,进一步说明环结构能够影响链段取向及应变响应行为,从而参与调控宏观力学性能。

从结构调控角度来看,环结构作为主链中的“内嵌约束单元”,与传统长链支化或无规共聚相比,既能够有效破坏规整堆砌,又不会显著降低分子链的承载能力。因此,其在实现“结晶调控-力学性能保持”之间提供了一种更为平衡的结构设计策略。此外,通过引入含硅等特殊环结构单元,还可进一步调控玻璃化转变温度及介电性能,拓展其在高频通信及功能材料领域的应用潜力^[23]。

在上述结构调控基础上,通过调节非共轭二烯烃的插入比例实现结晶度与链段运动的协同变化,使该类含环结构聚烯烃在多个应用领域展现出潜在优势。例如,在聚烯烃弹性体中,较低结晶度有助于提升材料延展性,而环结构的刚性约束则有助于维持一定强度,从而实现力学性能的平衡;在透明薄膜与包装材料中,结晶度降低有利于提高光学透明性,同时仍可保持一定耐热性;在发泡与加工过程中,链段柔顺性的提升也有助于改善材料的加工稳定性。

相较于传统无规共聚或长链支化调控方式,环结构作为主链中的内嵌单元,在破坏规整堆砌的同时不会显著削弱分子链承载能力,从而在调控结晶行为的同时更有利于保持综合力学性能。

因此，该类结构在实现聚烯烃性能精细调控方面具有一定优势。

3.2 悬挂双键与聚合物后功能化

在非共轭二烯烃配位聚合过程中，若单体发生单次插入而残余双键未进一步参与反应，则可在聚合物侧链形成悬挂乙烯基结构。该类结构为聚烯烃材料提供了潜在的化学反应位点，使原本化学惰性的聚烯烃骨架具备进一步功能化的可能。

悬挂双键能够参与多种后修饰反应，例如硫醇-烯反应、环氧化反应以及氢化反应等。通过这些反应，可以在聚合物侧链上引入极性基团，从而改善聚烯烃材料的界面相容性、黏附性能以及功能化程度。例如，在乙烯与 α,ω -二烯烃共聚体系中，通过硫醇-烯点击反应可以在聚合物侧链上引入含羧基或含氨基的功能基团，从而构筑具有氢键作用的功能化聚烯烃材料^[8,30,31,41]。在微观层面，引入羧基或氨基后，聚合物侧链之间可形成可逆的氢键相互作用，从而在材料内部构建动态的物理交联点。这类非共价相互作用能够在不破坏主链结构的前提下增强链间作用力，并对链段运动产生一定约束。在宏观性能上，氢键作用通常表现为材料力学性能的显著提升，例如：拉伸强度和模量增加，同时保持较高的延展性；在热力学行为上，链段运动受到限制，玻璃化转变温度可能略有提高，而结晶行为则可能受到一定抑制；在流变性能方面，氢键作用能够延缓链松弛过程，提高储能模量并增强材料的弹性响应。进一步地，由于氢键为可逆相互作用，该类材料在外力或温度作用下可发生动态解离与重构，从而赋予材料一定的自修复能力及热加工可逆性。因此，这类基于悬挂双键后功能化构筑的氢键网络结构，在可回收热塑性弹性体、自修复材料及高性能功能化聚烯烃等领域具有潜在应用价值。综上，通过在侧链引入极性基团并构筑氢键相互作用，可实现从微观结构调控到宏观性能优化的有效耦合。

与极性单体直接共聚合成功能化聚烯烃^[3,42-45]相比，这种“先构建双键位点、再进行后修饰”的策略，能够在保持聚烯烃主体结构稳定性的同时，实现功能基团的可控引入。因此，悬挂双键结构被认为是实现聚烯烃功能化的重要结构基础。需要指出的是，“先构建双键位点再进行后功能化”的策略与极性单体直接共聚策略在适用性与结构调控方面各具特点。直接共聚能够在聚

合过程中一步引入极性基团，反应路径简洁且有利于实现规模化制备，但往往由于极性单体的存在，会导致聚合活性较低，且极性基团的引入程度与分布较难精确调控。相比之下，后功能化策略通过非极性聚合阶段保留悬挂双键，避免了极性基团对催化剂的毒化作用，有利于保持聚合的高活性，同时获得高分子量及结构可控的聚合物，并可在后续反应中实现多样化官能团的引入。然而，该策略通常涉及额外的反应步骤，其功能化效率及官能团分布均匀性在一定程度上依赖于后修饰反应的转化程度；同时，在高双键转化条件下可能引发交联或凝胶化，从而影响材料加工性能。此外，多步反应过程也在一定程度上增加了工艺复杂性，对规模化应用提出了挑战。因此，2种策略在催化体系适应性、结构可控性及工艺实现方面各有优势，应根据具体应用需求进行选择。

3.3 内部双键结构与主链可修饰性

除悬挂双键外，非共轭二烯烃在特定催化体系中还可通过双线性插入路径在聚合物主链中构筑内部双键结构。这一插入模式已在铁催化体系中得到明确验证： α,ω -二烯的2个双键依次参与链增长，经历首次2,1-插入、 β -H消除以及随后第二个双键的1,2-插入，从而在聚合物主链中形成内部不饱和单元，而不是发生常见的环化或形成侧链悬挂双键。与侧链双键相比，内部双键直接位于聚合物主链骨架中，因此为主链尺度的后续化学转化提供了新的反应位点。已有研究表明，这类主链内双键可以发生后功能化反应。例如，Huang等报道的乙烯/ α,ω -二烯共聚物中，主链内双键能够进一步发生氢硅化反应，从而得到Si功能化聚烯烃材料，证明该类结构具有优异的反应活性，为进一步的功能化应用奠定了基础^[33]。

从结构层面看，内部双键的引入会在聚合物主链中保留局部不饱和单元，这与传统饱和聚烯烃主链存在明显差异。由于双键直接嵌入主链骨架，其对链构象、聚集行为及后续反应方式的影响不同于侧链乙烯基或环状结构单元。尤其是，主链不饱和结构有望在不依赖额外侧基引入的条件下实现主链均匀功能化，这为构筑可修饰聚烯烃提供了新的结构基础。

不过，需要指出的是，目前关于主链内部双键聚烯烃的结构-性能关系研究仍然相对有限。现有工作主要集中于其形成机理、催化剂调控及

可行的后功能化反应,对于其对聚合物结晶行为、链段运动及力学性能的具体影响,尚缺乏系统而直接的实验研究。因而,内部双键不仅是一类新的主链反应位点,也代表了一种值得进一步深入研究的聚烯烃结构单元。

3.4 长链支化对流变与加工性能的影响

长链支化结构是非共轭二烯烃参与配位聚合研究中的另一重要结构类型。与线性聚乙烯相比,含长链支化结构的聚合物在熔体流动过程中表现出明显不同的流变行为。长链支化能够增加聚合物链之间的拓扑缠结程度,从而显著提高熔体强度并产生应变硬化效应。

在聚乙烯材料中,长链支化结构对加工性能具有重要影响。具有长链支化结构的聚乙烯在吹塑、发泡及薄膜加工过程中表现出更好的加工稳定性和成型能力^[35]。其熔体在拉伸流动条件下能够保持较高的强度,从而避免材料在加工过程中发生熔体破裂或塌陷。近年来,通过 α,ω -二烯烃参与配位聚合构筑可控长链支化结构,成为实现高性能聚乙烯材料的重要策略^[36,38]。通过调节二烯烃结构及聚合条件,可以在一定程度上控制支化密度和支化长度,从而调节聚合物的流变性能与加工性能。

3.5 多结构单元共存及其对性能的影响

在非共轭二烯烃参与的配位聚合体系中,聚合物微观结构通常并非单一类型,而是由多种结构单元共同构成。这种多结构单元的共存主要来源于二烯烃单体在聚合过程中存在的多种插入路径,包括分子内环化形成环结构、单次插入形成悬挂双键、二次插入形成内部双键以及分子间反应导致的长链支化。在实际反应条件下,这些路径可能同时发生,从而使所得聚合物呈现出多种结构单元共存的特征。

已有研究已在具体体系中观察到这一现象。例如,在丙烯/1,5-己二烯共聚体系中,环结构单元与悬挂不饱和基团可以在同一聚合物链中共存^[20];在更复杂的共聚体系中,还可同时引入环结构、不饱和结构以及不同类型链段^[26]。这些结果表明,非共轭二烯烃配位聚合所得材料通常表现为多种微观结构单元的组合体。

从结构-性能关系角度来看,不同结构单元的存在会共同影响聚合物的链构象与聚集行为。例如,环结构与长链支化均可破坏链段规整堆砌

并降低结晶度;悬挂双键作为侧链缺陷进一步影响晶体结构,同时为后续化学转化提供反应位点;内部双键嵌入主链骨架,可能改变链段构象及其反应方式。这些结构因素共同作用,使材料在结晶行为、力学性能及功能化潜力方面表现出多样性。

需要指出的是,目前关于不同结构单元在同一材料中对性能影响的系统研究仍较为有限,已有工作主要集中于单一结构单元或特定体系的分析。因此,多结构单元体系中结构-性能关系的定量关联性仍有待进一步深入研究。

总体而言,非共轭二烯烃配位聚合所得聚合物通常具有复杂的微观结构分布,其性能来源于多种结构单元的综合影响。通过调控插入路径及其比例,可以在一定程度上实现对聚合物结构与性能的调节。

3.6 应用现状与进展

非共轭二烯烃参与的配位聚合为聚烯烃材料提供了“结构预设计-性能调控-功能拓展”的一体化设计路径。通过调控插入路径,可在聚合过程中构筑悬挂双键、环结构、内部双键及长链支化等多种结构单元,使材料在功能化改性及性能优化方面展现出广泛应用潜力。

在功能化聚烯烃材料方面,悬挂双键提供了重要的反应位点,可通过硫醇-烯点击反应等方式引入羟基、羧基及氨基等极性基团,从而显著改善聚烯烃的界面相容性与反应活性。相关材料已被用于共混体系中的界面调控以及反应加工过程中的原位相容化,在粘接材料与功能化改性体系中具有应用前景^[31,41,46]。

在高性能聚烯烃弹性体领域,环结构作为主链中的刚性单元,在降低结晶度的同时能够维持一定链段承载能力,从而实现强度与延展性的协同优化^[18,23,40]。这类结构调控方式不同于传统依赖长链支化或无规共聚的策略,在保持材料力学性能的同时实现弹性调控,在高性能弹性体及耐疲劳材料中具有潜在应用价值。

在加工性能与轻量化材料方面,长链支化结构通过提高链缠结程度显著增强熔体强度,使材料在发泡、吹塑及挤出加工过程中表现出更好的形变稳定性与加工窗口。该类材料已在发泡材料及包装加工领域得到广泛关注^[34-36,38]。

此外,内部双键结构为主链尺度的后功能化

提供了新的可能。已有研究表明，该类结构可通过氢硅化等反应实现功能基团引入，为构筑响应型材料及可控改性体系提供基础^[33]。尽管相关应用研究仍处于发展阶段，但其在主链均匀功能化方面具有潜在优势。

总体而言，非共轭二烯烃配位聚合所构筑的多结构单元聚烯烃材料，已从单一结构调控逐步发展为多结构协同设计体系，在功能化改性、力学性能调控及加工性能优化等方面展现出持续发展的研究趋势。未来工作可进一步聚焦于插入路径精准调控、多结构单元协同机制及规模化制备，以推动其在高端功能材料领域的实际应用。

4 总结与展望

非共轭二烯烃由于分子中含有2个彼此独立的碳碳双键，在配位-插入聚合过程中能够表现出复杂的反应行为。不同于传统 α -烯烃单体，非共轭二烯烃单体在首次插入后仍保留一个潜在反应位点，使其在聚合体系中可能发生悬挂双键保留、分子内环化、主链内部双键形成以及链间反应导致的长链支化等多种结构演化路径。近年来，随着茂金属、后茂金属、稀土金属以及限定几何构型催化剂等多种催化体系的发展，研究者逐渐实现了对非共轭二烯烃插入路径选择性的调控，从而能够构筑具有不同拓扑结构的聚烯烃材料。相关研究不仅深化了对非共轭二烯烃配位聚合机理的理解，也为聚烯烃结构调控与功能化提供了新的研究思路。

尽管如此，该领域仍面临若干问题。例如，多插入路径之间的竞争关系仍缺乏统一的机理认识，不同催化体系对环化、双键保留及支化结构形成的调控规律仍有待进一步阐明。此外，如何在保持高聚合活性和高分子量的同时实现对微观结构的精准控制，仍是非共轭二烯烃配位聚合研究的重要挑战。未来研究可从催化剂结构设计、单体协同调控以及聚合反应动力学等方面开展系统研究，以实现针对不同插入路径的精确调控。

另一方面，非共轭二烯烃所引入的环结构、悬挂双键及长链支化等结构单元，为聚烯烃材料的结构-性能调控提供了新的可能。例如，悬挂双键可作为后续化学修饰的反应位点，环结构能够调节链构象和结晶行为，而长链支化则有助于改善聚合物的流变性能和加工性能。因此，将非

共轭二烯烃配位聚合与后功能化策略相结合，有望进一步拓展聚烯烃材料在高性能弹性体、功能材料及可持续材料等领域中的应用。

参考文献

- 1 王笃金. 聚烯烃：创新一直在路上. 科学通报, **2022**, 67(17), 1851–1852.
- 2 陈敏, 陈昶乐. 官能团化聚烯烃：新催化剂、新聚合调控手段、新材料. 高分子学报, **2018**, (11), 1372–1384.
- 3 陈敏, 陈昶乐. 功能化聚烯烃材料的制备与性质研究. 高分子通报, **2021**, (6), 26–34.
- 4 董金勇. 聚合新方法研究对我国聚烯烃高性能化技术发展的重要性和可行性. 科学通报, **2022**, 67(17), 1863–1869.
- 5 Zhang, M. K.; Kränzlein, M.; Cui, S. L.; LaPointe, A. M.; Coates, G. W. C–H insertion functionalization of polyolefins for versatile polyolefin-polyester compatibilization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, 148(4), 4599–4604.
- 6 Pérez-Ruiz, J.; Ramírez, M. R.; Rentero, C.; Sessini, V.; Mosquera, M. E. G.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. Functionalization of polyolefins via catalytic nitrene addition. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(51), e22659.
- 7 D’Anania, O.; De Stefano, F.; De Rosa, C.; Talarico, G.; Di Girolamo, R. Closing the loop of cyclopolymerization of nonconjugated α , ω -diolefin diastereoselectivity and α -olefin polymerization enantioselectivity. *ACS Catal.*, **2024**, 14(22), 16649–16662.
- 8 Palucci, B.; Zanchin, G.; Ricci, G.; Vendier, L.; Lorber, C.; Leone, G. Vanadium-catalyzed terpolymerization of α , ω -dienes with ethylene and cyclic olefins: ready access to polar-functionalized polyolefins. *Macromolecules*, **2021**, 54(23), 10700–10711.
- 9 Sarzotti, D. M.; Narayan, A.; Whitney, P. M.; Simon, L. C.; Soares, J. B. P. Microstructural characterization of molecular weight fractions of ethylene/1, 7-octadiene copolymers made with a constrained geometry catalyst. *Macromol. Mater. Eng.*, **2005**, 290(6), 584–591.
- 10 Cheng, H. N.; Khasat, N. P. ¹³C-NMR characterization of poly(1,5-hexadiene). *J. Appl. Polym. Sci.*, **1988**, 35(3), 825–829.
- 11 Marvel, C. S.; Stille, J. K. Intermolecular-intramolecular polymerization of α -diolefins by metal alkyl coordination catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80(7), 1740–1744.
- 12 Resconi, L.; Waymouth, R. M. Diastereoselectivity in the homogeneous cyclopolymerization of 1,5-hexadiene. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112(12), 4953–4954.
- 13 Sernetz, F. G.; Mülhaupt, R.; Waymouth, R. M. Homo-

- co- and terpolymerization of 1,5-hexadiene using a methylalumoxane activated mono-Cp-amido-complex. *Polym. Bull.*, **1997**, 38(2), 141–148.
- 14 Doi, Y.; Tokuhiro, N.; Soga, K. Synthesis and structure of a “living” copolymer of propylene and 1,5-hexadiene. *Die Makromol. Chem.*, **1989**, 190(3), 643–651.
- 15 Naga, N.; Imanishi, Y. Copolymerization of ethylene and 1, 5-hexadiene with zirconocene catalysts. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203(4), 771–777.
- 16 Naga, N.; Imanishi, Y. Copolymerization of ethylene and 1,7-octadiene, 1,9-decadiene with zirconocene catalysts. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203(15), 2155–2162.
- 17 Naga, N.; Toyota, A. Unique insertion mode of 1,7-octadiene in copolymerization with ethylene by a constrained-geometry catalyst. *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25(18), 1623–1627.
- 18 Shi, X. C.; Wang, Y. X.; Liu, J. Y.; Cui, D. M.; Men, Y. F.; Li, Y. S. Stereospecific cyclopolymerization of α,ω -diolefins by pyridylamidohafnium catalyst with the highest activity. *Macromolecules*, **2011**, 44(4), 1062–1065.
- 19 Shi, X. C.; Tang, X. Y.; Li, Y. S. Random copolymers of propylene with 1,5-hexadiene containing only cyclopentane units in main chain and tailoring structure and mechanical properties of the copolymers. *Polymer*, **2011**, 52(14), 3053–3058.
- 20 De Stefano, F.; Villaccio, R.; D’Anania, O.; Talarico, G.; De Rosa, C.; Scoti, M. Combining cyclic units and unsaturated pendant groups by propene/1,5-hexadiene copolymerization toward functional isotactic polypropylene. *ACS Macro Lett.*, **2024**, 13(4), 407–414.
- 21 He, L. L.; Wang, B.; Yang, F.; Li, Y. S.; Ma, Z. Featured crystallization polymorphism and memory effect in novel butene-1/1,5-hexadiene copolymers synthesized by post-metallocene hafnium catalyst. *Macromolecules*, **2016**, 49(17), 6578–6589.
- 22 Wang, B.; Wang, Y. X.; Cui, J.; Long, Y. Y.; Li, Y. G.; Yuan, X. Y.; Li, Y. S. Cyclopolymerization of Si-containing α,ω -diolefins by a pyridylamidohafnium catalyst with high cyclization selectivity and stereoselectivity. *Macromolecules*, **2014**, 47(19), 6627–6634.
- 23 Wang, Y. F.; Huang, D.; Gao, X. H.; Wang, F.; Cai, H.; Pan, L.; Li, Y. S. Low reflective index, highly transparent, and ultra-low dielectric constant materials prepared via effective copolymerization of 4-methyl-1-pentene and a Si-containing α,ω -diolefin. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(25), 2573–2582.
- 24 Wallace, M. A.; Wentz, C. M.; Sita, L. R. Optical purity as a programmable variable for controlling polyolefin tacticity in living coordinative chain transfer polymerization: application to the stereomodulated LCCTP of α,ω -nonconjugated dienes. *ACS Catal.*, **2021**, 11(8), 4583–4592.
- 25 Wang, H. B.; Zhao, Y. N.; Nishiura, M.; Yang, Y.; Luo, G.; Luo, Y.; Hou, Z. M. Scandium-catalyzed regio- and stereoselective cyclopolymerization of functionalized α,ω -dienes and copolymerization with ethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(32), 12624–12633.
- 26 Guo, F.; Nishiura, M.; Koshino, H.; Hou, Z. M. Scandium-catalyzed cyclocopolymerization of 1,5-hexadiene with styrene and ethylene: Efficient synthesis of cyclopolyolefins containing syndiotactic styrene-styrene sequences and methylene-1,3-cyclopentane units. *Macromolecules*, **2011**, 44(16), 6335–6344.
- 27 Coates, G. W.; Waymouth, R. M. Enantioselective cyclopolymerization of 1,5-hexadiene catalyzed by chiral zirconocenes: a novel strategy for the synthesis of optically active polymers with chirality in the main chain. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115(1), 91–98.
- 28 Hustad, P. D.; Coates, G. W. Insertion/isomerization polymerization of 1,5-hexadiene: synthesis of functional propylene copolymers and block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(39), 11578–11579.
- 29 Naga, N.; Shiono, T.; Ikeda, T. Cyclopolymerization of 1,7-octadiene with metallocene/methylaluminoxane. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200(6), 1466–1472.
- 30 Nomura, K.; Liu, J. Y.; Fujiki, M.; Takemoto, A. Facile, efficient functionalization of polyolefins via controlled incorporation of terminal olefins by repeated 1,7-octadiene insertion. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(46), 14170–14171.
- 31 Han, Y. X.; Li, M. N.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Hafnium-catalyzed controlled polymerization of 1,5-hexadiene toward polyolefin-based graft copolymers for poly(lactic acid) toughening with high transparency. *Organometallics*, **2025**, 44(17), 1926–1936.
- 32 Bonnet, F.; Visseaux, M.; Barbier-Baudry, D.; Dormond, A. Copolymerization of isoprene with nonconjugated α,ω -dienes using a single component samarocene catalyst. *Macromolecules*, **2002**, 35(4), 1143–1145.
- 33 Hou, W. J.; Zhang, D.; Camacho-Fernandez, M. A.; Zhang, Y. L.; Liu, G. X.; Tang, Y.; Guan, Z. B.; Huang, Z. Double-linear insertion mode of α, ω -dienes enabled by thio-imino-quinoline iron catalyst. *ACS Catal.*, **2020**, 10(24), 15092–15103.
- 34 Yang, T. T.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Nonconjugated α,ω -diolefin/propylene copolymerization to long chain-branched polypropylene by Ziegler-Natta catalyst: overcoming steric hindrance by introducing an extra

- electronic pulling effect. *Macromolecules*, **2018**, 51(22), 9234–9249.
- 35 董金勇. Ziegler-Natta 催化剂的功能化及聚烯烃高性能化. *高分子通报*, **2021**, (6), 15–25.
- 36 Liu, Y.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Assessing 1,9-decadiene/ethylene copolymerization with Ziegler-Natta catalyst to access long chain-branched polyethylene. *ACS Omega*, **2021**, 6(1), 675–679.
- 37 Santoro, O.; Piola, L.; Mc Cabe, K.; Lhost, O.; Den Dauw, K.; Fernandez, A.; Welle, A.; Maron, L.; Carpentier, J. F.; Kirillov, E. Comonomer-controlled synthesis of long-chain branched (LCB)-polyethylene. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 177, 111477.
- 38 Froese, R. D.; Arriola, D. J.; den Doelder, J.; Hou, J. B.; Kashyap, T.; Lu, K. R.; Martinetti, L.; Stubbert, B. D. A commercially viable solution process to control long-chain branching in polyethylene. *Science*, **2024**, 383(6688), 1223–1228.
- 39 Zhu, B. B.; Wang, H. T.; Liu, K.; Sun, M. H.; Shi, Z. J.; Wang, S.; Huang, X. F.; Shi, S. B.; Zheng, J. Y.; Yang, X.; Liu, P. W.; Wang, W. J. Development of polyolefin elastomers with distinct dual long-chain branch structures. *Macromolecules*, **2025**, 58(19), 10336–10347.
- 40 De Stefano, F.; Scoti, M.; De Rosa, C.; Di Girolamo, R. Synthesis and characterization of 4-methyl-1-pentene/1,5-hexadiene isotactic copolymers with enhanced low-temperature mechanical performance. *Macromolecules*, **2024**, 57(7), 3160–3172.
- 41 Leone, G.; Palucci, B.; Zanchin, G.; Vignali, A.; Ricci, G.; Bertini, F. Dynamically cross-linked polyolefins via hydrogen bonds: tough yet soft thermoplastic elastomers with high elastic recovery. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(5), 3770–3778.
- 42 简忠保. 功能化聚烯烃合成：从催化剂到极性单体设计. *高分子学报*, **2018**, (11), 1359–1371.
- 43 陈敏, 陈昶乐. 镍催化剂用于功能化聚烯烃材料的制备. *科学通报*, **2022**, 67(17), 1881–1894.
- 44 Wang, Q.; Sun, H. X.; Zou, C.; Chen, C. L. Photo-, thermal-, and electro-responsive polyolefin-based actuators. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, 65(8), e23449.
- 45 Huang, X. F.; Zheng, J. Y.; Zhou, J. Y.; Wu, Y. F.; Wang, J. W.; Raza, S.; Liu, P. W.; Wang, W. J.; Shi, S. B. Recent advances in transition metal-catalyzed ethylene/polar olefin copolymerization. *Coord. Chem. Rev.*, **2026**, 548, 217147.
- 46 Xiao, Y. K.; Liu, P. W.; Wang, W. J.; Li, B. G. Dynamically cross-linked polyolefin elastomers with highly improved mechanical and thermal performance. *Macromolecules*, **2021**, 54(22), 10381–10387.