第 40 卷 第 1 期 高 分 子 通 报 Vol.40, No.1
2027 年 1 月 POLYMER BULLETIN Jan., 2027

综述 / Review

DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26358

乙丙橡胶催化体系与链结构调控研究进展

许 蔷[1,2] 康静怡[1,2] 王科峰[1,2] 陈商涛[1,2] 胡泓梵[1,2] 杜 斌[1,2*]

([1]中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 [2]中国石油合成树脂及新材料重点实验室 北京 102206)

摘 要 乙丙橡胶的使用性能取决于分子链的序列分布、第三单体含量、分子量及其分布、长链支化等微观结构，而这些结构特征主要由催化剂活性中心决定。本综述以链结构调控为主线，综述乙丙橡胶催化体系从钒系到茂金属发展历程。钒系催化剂依靠含氯组分形成的钒–铝桥联活性中心实现工业化生产，但受多活性中心非均一性限制，链结构调控主要依赖工艺调节；茂锆化合物及限定几何构型(constrained geometry complexes, CGC)催化剂以结构明确的单一活性中心提高了分子量分布、组成分布和序列结构的均一性，实现了基于配体结构的精细调控，但在第三单体兼容性和加工性能方面仍存在局限；半夹心脒基钛茂金属化合物通过更开放的配位环境，在保持单中心均一性的同时提高了对大体积第三单体的兼容性，并拓展了可控长链支化的实现途径。在此基础上，本综述从序列分布、分子量、第三单体兼容性和长链支化等方面比较2类催化体系的调控能力与适用范围，并展望配体设计精细化和极性功能化等发展方向。

关键词 乙丙橡胶；烯烃配位聚合；链结构调控；钒系催化剂；茂金属催化剂

Progress on Catalytic Systems and Chain Structure Regulation of Ethylene-propylene Rubber

Qiang Xu[1,2], Jing-yi Kang[1,2], Ke-feng Wang[1,2], Shang-tao Chen[1,2], Hong-fan Hu[1,2], Bin Du[1,2*]

([1]*PetroChina Petrochemical Research Institute,* [2]*Key Laboratory of Synthetic Resin and Advanced Materials, CNPC, Beijing102206*)

Abstract The performance of ethylene-propylene rubber (EPR) is governed by the microstructural features of the molecular chain, including sequence distribution, third monomer content, molecular weight and its distribution, and long-chain branching. These structural characteristics are predominantly determined by the nature of the catalytic active centers. In this review, we take chain structure regulation as the central theme to trace the developmental trajectory of EPR catalytic systems from vanadium-based catalysts to metallocene catalysts. Vanadium-based catalysts rely on vanadium-aluminum bridged active centers formed by chlorine-containing components to achieve industrial-scale production; however, constrained by the heterogeneity of multiple active centers, chain structure regulation is primarily dependent on process adjustment. Metallocene zirconium compounds and constrained geometry catalysts (CGCs) improve the uniformity of molecular weight distribution, composition distribution, and sequence structure through structurally well-defined single active centers, enabling fine regulation based on ligand design; however, they still exhibit limitations in third monomer compatibility and processing performance. Amidinate half-sandwich titanium compounds, through a more open coordination environment, maintain single-center uniformity while enhancing compatibility with bulky third monomers and expanding the accessible pathways for controlled long-chain branching. On this basis, we compare the regulation capabilities and applicable scopes of the two catalytic systems with respect to sequence distribution, molecular weight, third monomer compatibility, long-chain branching, and future

2026-07-29 收稿, 2026-08-27 录用

基金项目: 中国石油天然气股份公司资助项目(项目号 2025DJ112)

* 通信联系人: 杜斌, E-mail: dubin010@petrochina.com.cn

directions such as refined ligand design and polar functionalization.

Keywords Ethylene-propylene rubber; Olefin coordination polymerization; Chain structure control; Vanadium-based catalysts; Metallocene catalyst

引用: 许蔷, 康静怡, 王科峰, 陈商涛, 胡泓梵, 杜斌. 乙丙橡胶催化体系与链结构调控研究进展. 高分子通报, 2027, 40(1), 1−10

Citation: Xu, Q.; Kang, J. Y.; Wang, K. F.; Chen, S. T.; Hu, H. F.; Du, B. Progress on catalytic systems and chain structure regulation of ethylene-propylene rubber. *Polymer Bulletin* (in Chinese), 2027, 40(1), 1−10

乙丙橡胶具有优异的耐候、耐臭氧、耐热和电绝缘性能，分为二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶两类，广泛应用于密封条、软管、电线电缆和防水卷材等，其硫化效率、加工流变和力学性能主要取决于乙烯/丙烯序列分布、第三单体种类与含量、分子量及其分布，以及长链支化结构等。合成乙丙橡胶用催化剂主要分为钒系、茂金属以及非茂金属催化剂。钒系催化剂奠定了工业化基础，受活性中心非均一性限制，链结构调控精度有限；茂金属催化剂依靠结构明确的单一活性中心，提高了分子量分布和组成分布的均一性；非茂金属催化剂在乙丙橡胶合成中也得以应用。合成乙丙橡胶的代表性催化剂、第三单体以及乙丙橡胶的分子结构见图1。本综述以催化体系调控链结构为主线，依次评述钒系和茂金属催化体系的活性中心特征、调控方法及适用范围，并从序列分布、分子量、第三单体和长链支化等方面进行比较，对非茂金属催化剂的应用作以展望，以期为乙丙橡胶催化体系设计提供参考。

1 钒系催化剂

钒系催化剂贯穿了乙丙橡胶的工业化进程。直至2025年，全球仍有相当比例的乙丙橡胶产能依赖钒系催化技术。20世纪60年代初，Natta等以三氯氧钒($VOCl_3$)、四氯化钒(VCl_4)等钒化合物与烷基铝构建催化体系，系统研究乙烯–丙烯共聚动力学，并成功制得乙丙橡胶[1]。钒系催化剂的活性中心非均一性和较低立体选择性削弱了乙烯链段的规整排列与结晶倾向，使体系能够稳定生成真正的无规弹性体，奠定了乙丙橡胶工业化发展的基础[2]。典型钒系催化体系由钒化合物、烷基铝氯化物助催化剂和含氯有机再活化剂组成，其中钒化合物包括$VOCl_3$、VCl_4和乙酰丙酮钒($V(acac)_3$)，助催化剂以一氯二乙基铝(Et_2AlCl)和倍半乙基氯化铝($Et_3Al_2Cl_3$)为代表，再活化剂则常采用乙基三氯乙酸酯(ETCA)。该体系对含氯组分具有高度依赖性：不含氯的$V(acac)_3$/三甲基铝($AlMe_3$)或$V(acac)_3$/三异丁基铝(Al(*i*-Bu)$_3$)体

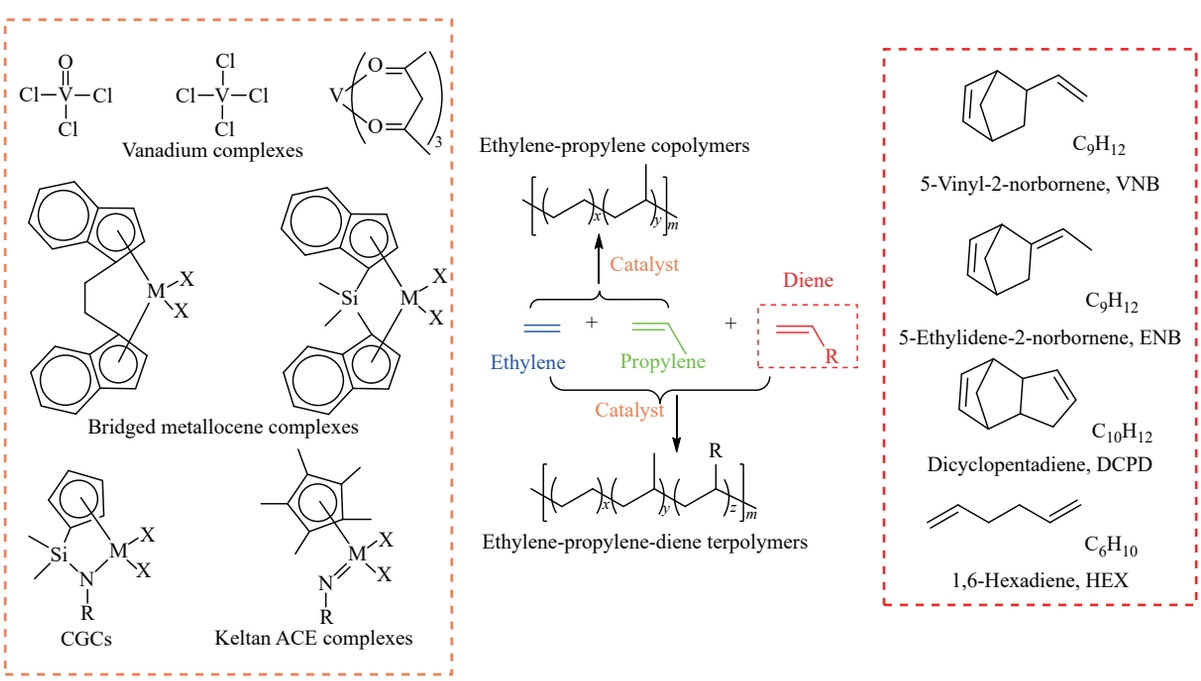

图 1 代表性催化剂、第三单体以及乙丙橡胶分子结构

Fig. 1 Representative catalysts, third monomers and the molecular structures of EPR

系几乎不具备聚合活性，引入氯源后，聚合反应才能进行[2]，表明钒系催化体系的活性中心并非简单的孤立钒物种，而更可能涉及V−Cl−Al相互作用所形成的缔合型或桥联型结构。钒系催化体系至今尚未被完全取代，主要得益于成熟的工艺装置适应性及产物特有的结构优势。特别是在双环戊二烯(DCPD)体系中，钒系催化剂能够促进长链支化结构形成，这是相比于单中心催化剂的催化剂独特优势。

1.1 活性中心的本质与特征

钒系活性中心的结构解析一直是聚烯烃催化领域的难题之一。早在20世纪60年代，Natta等[3]即将V(III)识别为钒系烯烃聚合催化体系中的关键活性价态，并提出V(III)进一步还原为低活性V(II)物种可能导致催化剂失活；随后，Marvin[4]基于可溶性单烯烃聚合体系的研究，进一步证实了活性钒物种的氧化态归属；上述研究基本确立了“V(III)参与链增长、V(II)导致失活”的价态认识。对活性中心的配位结构及其形成机制的清晰认识，主要来自模型化合物合成[5]、理论计算[6]和谱学表征[7]三方面工作的协同推进，明确了以V−Cl−Al相互作用为核心的桥联型活性结构，明晰了氯元素在活性结构中的作用，即氯不仅参与钒中心的配位环境调控，更是形成V−Cl−Al桥联活性结构所必需的结构单元。谱学表征技术的发展为上述结构认识提供了更直接的实验证据。Soshnikov等[8]借助^{1}H与^{2}H-NMR表征了V(III)活性物种与烷基铝形成的离子对结构；进一步借助电子自旋共振技术，追踪了酚氧亚胺钒经烷基铝活化后生成的V(IV)物种及其价态演变[9]。近年来，Yi等[10]采用溶液态电子结构与化学价态分析(XANES)与局域配位环境分析(EXAFS)，在乙烯聚合实际条件下解析了钛、钒配合物催化剂活性物种的氧化态与配位环境，使活性中心研究由基于模型化合物的间接推断迈向原位直接表征。

由于钒系催化剂聚合反应活性种易发生还原失活，使钒系溶液聚合工艺的运行温度通常受限于40~80 °C。为了明晰其反应失活机理，Nakayama等[11]将苯氧基亚胺配位的钒配合物与$MgCl_2$基载体组分相结合，在75 °C下获得高达6.51×10^4 kg·PE/(mol·h)的乙烯聚合活性，获得了兼具高温热稳定性与高活性的钒系乙烯聚合体系；表明钒中心失活并非不可调控，可通过配体电子/空间效应与载体环境的协同调节加以抑制，也为钒系催化剂的发展提供了重要启示。长期以来，工业上通常采用含氯有机再活化剂抑制钒中心的还原失活[12,13]，研究表明含氯促进剂的使用不仅可以保证催化活性中心的稳定性和活性，更进一步可以调控活性中心微环境，影响单体插入行为和共聚物结构[14,15]，钒中心失活还与第三单体的引入密切相关[16]，其还原失活与氯依赖性并非2个独立问题，而是V−Cl−Al桥联活性结构在V(III)/V(II)氧化还原循环和配位组成上的不同体现。含氯再活化剂通过氧化还原循环有效缓解了钒中心快速失活，使钒系体系得以长期工业应用。

1.2 钒系乙丙橡胶链结构调控

在序列分布方面，钒系乙烯/丙烯共聚体系的竞聚率乘积$r_E\cdot r_P$通常为0.3~0.5，低于无规共聚的理想临界值1，因而表现出一定的交替共聚倾向，降低了乙烯长序列含量，抑制了乙烯链段结晶，使产物更易形成无规弹性体结构，这也是早期乙丙橡胶合成中选择钒系催化剂的重要原因；同时部分丙烯单元可通过反向插入进入主链，形成头–头或尾–尾连接缺陷[17]。Cozewith[18]针对多相催化剂制备的乙丙共聚物，建立了^{13}C-NMR序列分布解析方法，为多活性中心引起的序列复杂性提供了定量分析基础。

在分子量分布方面，钒系催化剂的多活性种使不同链段经过不同的链增长、链转移和单体插入过程，从而形成较宽的分子量分布；低分子量级分通常富含丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)，而高分子量级分则相对富含乙烯。^{13}C-NMR分析也证实共聚物存在明显的链间与链内组成异质性[19]。富乙烯的高分子量级分能够形成微晶区，充当物理交联点。较宽的分子量分布则有助于汽车密封条挤出中的剪切变稀和熔体强度提升。Leone等[20]通过半间歇共聚研究揭示了组成异质性的来源：不同单体在聚合过程中的消耗速率差异会导致共聚组成漂移，进而使高乙烯含量乙丙橡胶形成非均一的微观链结构。

在长链支化方面，钒系催化剂可通过阳离子偶联等机制促进长链支化形成，提高产物的熔体强度和挤出加工性能，因此在海绵制品和大截面挤出件中具有应用优势。与此同时，长链支化也可能带来支化分布宽、支化密度高等问题，过度支化时易形成不溶凝胶。通过优化钒前体、溶剂体系及二烯单体加料方式，可在聚合过程中维持较均一的链不饱和度分布，并有效降低凝胶化风险[2]。

因此，钒系催化体系的链结构调控属于统计意义上的可控，优势在于能够稳定制备无规乙丙弹性体，局限则在于难以精确限定分子量分布和支化密度。因此，钒系乙丙橡胶产品在强调加工性能的挤出制品和海绵材料中仍具优势，而在要求硫化均一

性和组成一致性的密封件及电缆材料中，单中心催化体系则显示出更强的适用性。

1.3 配体设计与体系演进

近20年来，针对钒系催化剂长期面临的易失活、活性不足以及产物分布较宽的3个核心问题，研究人员通过引入结构明确的辅助配体来稳定高价钒物种、延长催化剂寿命，实现改善链结构调控能力。

第一条路线是配体稳定化策略，稳定活性中心并抑制失活。亚胺、酚氧、N,O配体及含磷配体均可有效改善钒中心稳定性，使体系运行温度提高至100 °C以上，并将催化活性提升约1个数量级[2]。基于亚胺吡咯配体的V(III)配合物已可在高温下稳定催化乙烯共聚合[21]，而钒/三(2-吡啶基)硼酸盐体系也表现出长寿命高温乙烯聚合性能[22]。近期报道的酚氧膦双齿配体亚胺钒体系则进一步实现了高活性、优异热稳定性、宽溶剂适应性和长催化寿命的兼顾，并可通过配体框架修饰调控分子量[23]。

第二条路线是调控配体的电子效应与空间环境，实现共聚序列、组成分布和分子量的精准设计。Wu等[24]基于四齿胺三羟基配体的钒配合物实现催化环烯烃共聚；*N*-杂环卡宾配位的钒配合物则可通过准活性聚合方式合成超高分子量乙丙共聚物[25]；不对称 N-杂环卡宾配体的引入则进一步实现了乙烯-丙烯的高效共聚，并可调节共聚物分子量及组成特征[26]。

第三条路线是基于双金属或多组分协同体系，以突破单一金属催化体系在高活性与无规化能力之间难以兼顾的限制。采用$MgCl_2$负载的钒/钛双金属体系(Z-N)，引入邻苯二甲酸二异丁酯作为内给电子体，使体系同时发挥钛中心的高活性和钒中心对丙烯插入的优势，从而获得兼具较高活性与低结晶特征的近无规乙丙共聚物[27]。

针对钒系催化剂的研究和开发已不再局限于延长寿命和提高活性，而是逐步转向活性中心稳定性、链结构可控性和多组分协同效应的综合优化。精细配体设计用于稳定活性中心，同时调控序列、组成和分子量，双金属协同体系则用于兼顾高活性与低结晶无规结构。钒系乙丙橡胶链结构调控也由传统工艺调节下的统计可控，逐渐发展为基于配体结构与活性中心环境设计的精细调控。Wu等[28]报道的咪唑啉亚胺基钒配合物经$Et_3Al_2Cl_3$活化后，在乙烯–丙烯共聚中可实现2.44×10^6 g/(mol·h)的高活性、32.5 mol%的丙烯插入率，并制备M_w高达2660 kg/mol的超高分子量共聚物；该体系还可高效催化乙烯、丙烯与ENB三元共聚，获得高ENB含量、超高分子量乙丙橡胶。这些结果表明，钒系催化剂可同时实现高活性、高第三单体插入和高分子量聚合的能力，使其在特定乙丙橡胶链结构设计中仍具有重要价值。

2 茂金属催化剂

茂金属催化剂凭借其单中心活性位点，可精准调控乙烯、丙烯及二烯单体的插入行为，获得分子量分布窄、组成均一、序列近无规的乙丙共聚物，在乙丙橡胶合成领域展现出显著优势[29,30]。Kaminsky等[31]以二甲基二茂锆/甲基铝氧烷(MAO)催化体系实现了乙丙橡胶的三元共聚，证明均相单中心体系可在较低催化剂浓度下获得高聚合活性，产物兼具窄分子量分布与优异的低温弹性。Brintzinger等[32]进一步揭示了手性桥联茂锆化合物中配体结构与立体化学环境对烯烃聚合立体选择性的调控机制，深化了对配体对称性、空间构型与立体选择性之间构效关系的系统认识[33]，为茂金属乙丙橡胶的链结构精准调控奠定了理论基础。在工业应用层面，日本三井(Mitsui)采用半夹心钛体系，Dow公司采用CGC催化剂，阿朗新科(Arlanxeo)采用半夹心脒基钛茂金属化合物，基于商品化的Keltan ACE催化技术，均实现了乙丙橡胶的高效工业化生产。

2.1 桥联茂锆化合物

桥联茂锆化合物通过亚乙基桥或二甲基硅桥将2个茚基配体固定在锆中心两侧，形成刚性的C_2对称配位环境，从而使不同增长链经历相近的单体插入、链转移和链终止过程，所得乙丙共聚物通常具有较窄的分子量分布、集中的化学组成分布和更均一的乙烯/丙烯序列结构。典型桥联茂锆化合物包括外消旋亚乙基双茚基二氯化锆和外消旋二甲基硅基双茚基二氯化锆。

相比于钒系催化体系，茂金属催化剂的均一性体现在序列分布和组成分布上。茂金属乙烯-丙烯共聚体系的竞聚率乘积通常接近1，产物更接近Bernoullian无规序列，而钒系体系具有交替共聚倾向。由于聚合单体排列主要受瞬时单体浓度和竞聚率控制，乙烯序列、丙烯序列及交替序列的分布可通过统计模型预测。组成分布的均一性则可通过在线凝胶渗透色谱–核磁共振联用技术表征，该方法能够分析不同分子量级分中的乙烯、丙烯及第三单体含量，钒系产品存在明显级分间组成差异，茂金属产品的组成沿分子量轴更趋一致[34]。此外，^{13}C-NMR

研究表明，乙烯插入可抑制丙烯2,1-区域误插入，并在误插入发生后通过快速乙烯链增长降低链终止概率，使茂金属乙丙共聚物的区域规整性优于相应丙烯均聚体系[35]。

茂金属催化剂的均一性还与助催化剂微环境调节有关。茂金属催化剂体系中外消旋/内消旋构型异构体共存、配体构象变化以及MAO中三甲基铝状态差异，均可能导致活性中心差异，使分子量分布和组成分布宽于理想单中心体系。研究表明，通过调节MAO中游离态与结合态三甲基铝的比例，可在维持催化活性的同时改变组成分布宽度，同时，脱除MAO中的三甲基铝会减弱其对长乙烯结晶序列形成的抑制作用，从而拓宽化学组成分布[36]。

结构均一性并非只带来性能优势。茂金属乙丙橡胶分子量分布窄，产品易出现熔体强度不足、填料分散困难和混炼时间延长等问题[37]。桥联茂锆化合物的优势在于以单活性中心结构直接保证组成均一性，这是其相对钒系催化剂的重要进步，但过窄的分子量分布也会削弱熔体强度和剪切变稀特征，使其加工适应性不及宽分布钒系产品。

2.2 CGC催化剂

传统桥联茂锆虽然有利于获得组成均一、序列可控的共聚物，但其相对封闭的配位空间会限制大体积二烯单体和大分子单体的插入，进而影响高第三单体含量牌号和长链支化结构的形成。Dow公司开发的CGC催化剂通过更开放的金属中心环境，使乙烯、丙烯与二烯单体的三元共聚更加有效，并拓展了茂金属体系在高第三单体含量和长链支化乙丙橡胶中的应用。Wang等[38]采用连续搅拌反应器研究了限定几何钛配合物催化乙烯均聚及乙烯-丙烯共聚中的长链支化形成机制。结果表明，该类钛配合物经三(五氟苯基)硼和改性甲基铝氧烷活化后，可在130~150 °C下保持稳定高活性；同时，硼助催化剂/Ti比例影响乙烯增长速率常数，使其由约1.65×10^3 L·mol^{-1}·s^{-1}提高至1.36×10^4 L·mol^{-1}·s^{-1}。进一步研究表明，该限定几何钛体系可实现长链支化密度调控，并获得分子量分布接近2、组成分布较窄的共聚物；亚乙基双茚基茂锆对照体系所得产物的分子量分布和组成分布均明显更宽[39]。端基分析显示，限定几何构型催化剂产物的端基不饱和比例低于亚乙基双茚基茂锆体系，表明端基不饱和大分子链更易再插入并形成长链支化，而非主要以β-氢消除产物形式保留[40]。这些结果表明，限定几何构型催化剂兼具高温稳定性、长链支化可调性和单中心窄分布特征。

2.3 半夹心脒基钛茂金属化合物

半夹心脒基钛茂金属化合物由荷兰DSM的van Doremaele团队自2000年初开发，2009年实现商品化，命名为Keltan ACE催化剂，并于2011年在荷兰Geleen装置投入规模化生产。van Doremaele等[41]发表的综述系统介绍了该体系的开发过程、催化剂结构、聚合特征和产品性能；反应活性钛中心同时受一个环戊二烯基配体和一个κ^1-脒基单齿配体配位，并带有2个可进一步烷基化和活化的离去配体。Keltan ACE催化剂在保留单中心催化剂低金属残留和组成控制优势的同时，可获得接近钒系乙丙橡胶的加工性能和工业适应性。

半夹心脒基钛配合物的技术源头可追溯至更早的单齿含氮配体半夹心钛体系。Nova公司的Stephan等[42]在环戊二烯基钛中心引入膦亚胺配体，获得了高活性乙烯聚合催化剂。Kretschmer等[43]随后引入胍基和亚胺基咪唑啉配体，进一步拓展了该类体系的配体范围。在此基础上发展的脒基钛体系，经Collins与Mountford等[44]系统研究后，进一步明确了单核和双核脒基钛配合物的结构特征及催化行为，并揭示了芳基、烷基取代基对活性中心电子供体能力和聚合性能的调节作用，这些研究为脒基配体结构-性能关系的建立提供了基础，也推动了桥联型、双核型等衍生结构的发展。从工业应用角度看，结构较简单、活性中心开放性较高的半夹心脒基钛化合物可在120~160 °C的高温溶液聚合条件下保持较高活性和较长寿命，因而能够适应现代溶液法反应器对高温、高产能运行的要求。

开放的配位环境提升了半夹心脒基钛体系对第三单体的兼容性。对于ENB，该体系可制备ENB含量超过11 wt%的乙丙橡胶，适用于快硫化高ENB牌号。对于5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)，传统催化体系易使其2个双键均参与反应，导致凝胶化风险高、引入量受限；而半夹心脒基钛可引入5 wt%以上VNB，并避免明显凝胶化和反应器结垢，从而推动VNB–乙丙橡胶的商业化应用。对于DCPD，该体系可制备DCPD含量高达20 wt%的乙丙橡胶，明显高于传统催化剂通常不超过8 wt%的水平，为后续硫化保留更多反应位点。

Keltan ACE催化剂对第三共单体共聚兼容性的提升，为其对标替代钒系乙丙橡胶牌号提供了基础。van Doremaele等[41]在Keltan ACE研究中提出Perform-Alike概念，即在实际应用性能相当的前提

下，产品化学组成可存在一定差异。通过调节反应条件和催化剂用量，半夹心脒基钛体系可使产物在门尼黏度、硫化特性和拉伸性能等关键指标上接近钒系乙丙橡胶。同时，该体系催化活性高、金属残留低，有助于降低催化剂用量和后处理负担。总体来看，半夹心脒基钛体系在单中心均一性与第三单体兼容性之间取得了较好平衡，明显改善了桥联茂锆及CGC类催化剂在高第三单体插入、高分子量保持和加工性能兼顾方面的不足。

Keltan ACE催化剂还可实现可控长链支化链拓扑调控，利用VNB分子中2个双键反应活性的差异，降冰片烯环内双键优先参与配位共聚并进入主链，而末端乙烯基得以保留，成为后续支化的潜在反应位点。通过调节VNB浓度和聚合条件，保留的乙烯基可作为大分子单体再次参与配位插入，从而形成Y型长链支化结构[41]。相关系统比较表明，乙烯基封端大分子链通过分子间再共聚重新插入增长链，是长链支化形成的主要来源[45]。van Doremaele等[41]借助流变学定量表征支化拓扑结构，报道典型产物的支化点密度约为每链0.5~1.5个，明显低于钒系DCPD-乙丙橡胶的每链5~10个，具有低密度、可调控的特点，可有效改善加工流变性能。这说明低密度可控长链支化可在保持窄组成分布的同时提高熔体强度和剪切变稀特征，从而兼顾加工性、力学性能和产品一致性。除Keltan ACE体系外，第三共单体参与的可控长链支化也得到验证。研究表明，通过调节共单体浓度、进料方式和聚合条件，可实现支化程度调控，并在连续溶液法工艺中显示出可行性[46,47]。相关研究进一步表明，链行走、配位链转移和乙烯基封端链再插入等机制均可用于聚烯烃支化结构设计[48]。在与乙丙橡胶相近的乙烯-*α*-烯烃弹性体体系中，引入微量二烯也可获得长链支化产物[49]。这些结果进一步支持了单中心催化框架下乙丙橡胶支化点密度和分布可设计的思路。

2.4 茂金属乙丙橡胶的链结构调控

配体对称性和空间环境会影响二烯单体的插入行为。芴基与茚基配体在空间位阻和电子效应上的差异，决定了空间位阻较大的第三单体接近活性中心并参与共聚的难易程度。研究表明，体积较大且富电子的芴基配体易与降冰片烯类二烯单体形成较强π络合，反而抑制其后续迁移插入，相比之下，茚基配体更有利于该类二烯共聚，插入含量最高可达约15 mol%[50]。这一对比说明，共单体插入能力并不单纯取决于活性中心空间是否开放，配体与单体之间的电子相互作用同样重要，过强的π络合可能使单体停留在配位状态而难以继续插入，从而降低有效共聚能力。类似地，含二噻吩稠环的杂代茂金属研究也表明，相比传统芴基类似物，结构更开放的C_s对称体系更有利于形成近无规乙烯–丙烯共聚序列[51]。

链转移反应是调控茂金属乙丙橡胶分子量的关键因素。100 °C以上高温下，*β*-氢消除及相关链转移过程加剧，限制了高分子量产物的获得，也使充油型高分子量牌号长期更多依赖钒系催化体系。围绕抑制链转移以提升分子量，相关研究主要形成了2条思路。第一条是配体修饰[52,53]；第二条是利用第三单体自身的空间位阻抑制链转移[54]。上述2类策略均是通过增大增长链末端附近的空间位阻，抑制*β*-氢消除等链转移过程，从而提高分子量。除空间位阻调控外，非茂金属苯氧基亚胺锆/铪体系表明配体电子效应同样可用于抑制链转移，配体邻位氟原子与增长链*β*-氢之间的非共价相互作用可抑制*β*-氢转移，使聚合物分子量提高[55]。该机制虽来源于非茂金属体系，但为理解茂金属分子量调控中的电子效应提供了参考。茂金属体系也可通过相反方向的链转移调控实现低分子量产物制备。当目标为低分子量乙丙共聚物时，可通过施加高于0.1 MPa的氢气压力，并选用含氢化六元环的桥联茚基结构，将分子量精确调控至数千量级[56]。

活性中心的活化程度影响茂金属催化剂的有效利用率，但并不意味着所有金属中心均处于活性状态，单体类型和共聚环境会改变活性中心比例。利用2-噻吩甲酰氯淬灭标记并结合聚合动力学的研究表明，在外消旋亚乙基双茚基茂锆体系中，丙烯均聚时活性中心比例仅约25%，而乙烯–丙烯共聚中该比例明显提高，这可能是由于乙烯均聚过程中因*β*-氢相互作用形成的休眠中心可被丙烯插入重新活化[57]。这种单体激活效应也见于非桥联2-芳基茚基茂锆体系，微量乙烯的加入可重新激活因丙烯误插入而休眠的位点，导致聚合速率非线性提高并提升分子量[58]。这些结果说明，茂金属体系的活性中心利用率是受单体环境和活化动力学共同调控的动态参数。

助催化剂和负载化条件同样会影响茂金属乙丙橡胶的链结构调控。以异丁基芳氧基铝替代MAO，可在较低Al/Zr比下获得相当甚至更高的催化活性，并提高丙烯插入能力[59]。优化Al/Zr比和聚合温度有助于抑制丙烯嵌段序列形成，在保持无规链段分布的同时提高产率[60]。采用$SiCl_4$对二氧化硅载体进行

表面修饰，可降低载体位阻效应并提高乙烯–丙烯共聚活性，使产物在分子量分布收窄的同时，仍保持茂金属体系固有的无规插入特征和较均一的组成分布[61]。

茂金属对乙丙橡胶链结构的调控依赖配体设计、配体对称性、空间位阻和电子效应共同影响第三单体插入、分子量形成和活性中心利用率，助催化剂及载体环境则进一步调节活性中心微环境和共聚行为[62,63]。茂金属分子结构对链结构的直接调控能力，是其相对钒系催化剂的主要优势。

3 结语和展望

钒系催化剂实现了乙丙橡胶的稳定制备，但其链结构调控仍主要依赖多活性中心下的统计调节；茂金属催化剂依靠单活性中心均一性提高了组成分布和序列结构的可控性，但其相对封闭的夹心几何也限制了第三单体兼容性和加工适应性。2类催化体系制备的乙丙橡胶序列分布存在差异。钒系催化剂的竞聚率乘积通常低于茂金属体系，乙丙序列具备交替倾向；后者则更接近Bernoullian无规分布。活性中心利用率方面，即使是结构明确的茂金属体系，也可能只有部分金属中心处于活性状态，钒系体系中实际参与聚合的钒原子比例同样有限，说明催化效率仍有提升空间。除了钒系、茂金属催化剂以外，非茂金属催化剂凭借丰富多样的配体骨架和独特的链行走、配位链转移、活性/可控聚合等机理，为乙丙橡胶链结构设计提供了区别于茂金属的新途径，但受活性、高温稳定性及工程化验证不足的限制，目前大多仍停留在学术研究阶段，尚未形成工业应用[64~71]。

从钒系、茂金属到非茂单中心催化体系，乙丙橡胶链结构调控能力的研究仍在继续发展。现有体系中，活性中心利用率仍有提升空间，进一步优化配体的电子效应和空间环境，有助于提高有效活性中心的利用率。在调控对象上，长链支化已由钒系体系中的随机支化，发展为单中心框架下对支化点密度和分布的定向设计，链拓扑由此成为继组成分布、序列结构和分子量之后的重要调控参数。与此同时，现代钒系催化剂通过明确配体稳定高价钒活性种，也体现出与单中心体系相近的配体设计逻辑，说明催化剂发展正从单纯更换金属中心，转向对活性中心配位环境的精细调控。未来若能进一步将链结构调控拓展至极性功能单体，在乙丙橡胶骨架中引入可控极性官能团，将有望改善材料的界面相容性、黏附性和后改性能力，从而拓展其功能化应用。

参 考 文 献

1 Natta, G.; Mazzanti, G.; Valvassori, A.; Sartori, G.; Barbagallo, A. Kinetics of ethylene-propylene copolymerization. *J. Polym. Sci.*, **1961**, 51(156), 429−454.

2 Phillips, A. M. F.; Suo, H. Y.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L.; Sun, W. H. Recent developments in vanadium-catalyzed olefin coordination polymerization. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 416, 213332.

3 Natta, G.; Zambelli, A.; Lanzi, G.; Pasquon, I.; Mognaschi, E. R.; Segre, A. L.; Centola, P. Polymerization of propylene to syndiotactic polymer. Part I: Valence of active vanadium in the catalytic systems. *Makromol. Chem.*, **1965**, 81(1), 161−172.

4 Lehr, M. H. The active oxidation state of vanadium in soluble monoolefin polymerization catalysts. *Macromolecules*, **1968**, 1(2), 178−184.

5 Hagen, H.; Boersma, J.; van Koten, G. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler-Natta polymerization of α-olefins. *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31(6), 357−364.

6 Ma, Y. L.; Reardon, D.; Gambarotta, S.; Yap, G.; Zahalka, H.; Lemay, C. Vanadium-catalyzed ethylene-propylene copolymerization: the question of the metal oxidation state in Ziegler-Natta polymerization promoted by (β-diketonate)$_3$V. *Organometallics*, **1999**, 18(15), 2773−2781.

7 Wang, Y. X.; Zuo, M. H.; Li, Y. S. Theoretical investigation of the mechanism of ethylene polymerization with salicylaldiminato vanadium(III) complexes. *Chin. J. Catal.*, **2015**, 36(4), 657−666.

8 Soshnikov, I. E.; Semikolenova, N. V.; Antonov, A. A.; Bryliakov, K. P.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. ^{1}H and ^{2}H NMR spectroscopic characterization of heterobinuclear ion pairs formed upon the activation of bis(imino)pyridine vanadium(III) precatalysts with $AlMe_3$/$[Ph_3C]$+$[B(C_6F_5)_4]^-$ and MAO. *Organometallics*, **2014**, 33(10), 2583−2587.

9 Soshnikov, I. E.; Semikolenova, N. V.; Bryliakov, K. P.; Shubin, A. A.; Zakharov, V. A.; Redshaw, C.; Talsi, E. P. An EPR study of the V(IV) species formed upon activation of a vanadyl phenoxyimine polymerization catalyst with AlR_3 and AlR_2Cl (R = Me, et). *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210(7), 542−548.

10 Yi, J.; Nakatani, N.; Nomura, K. Solution XANES and EXAFS analysis of active species of titanium, vanadium complex

catalysts in ethylene polymerisation/dimerisation and syndiospecific styrene polymerisation. *Dalton Trans. Camb. Engl.*, **2020**, 49(24), 8008−8028.

11 Nakayama, Y.; Bando, H.; Sonobe, Y.; Suzuki, Y.; Fujita, T. Highly active, thermally robust V-based new olefin polymerization catalyst system. *Chem. Lett.*, **2003**, 32(8), 766−767.

12 Christman, D. L. Polymerization of olefins. *J Polym Sci Part A 1 Polym Chem*, **1972**, 10(3), 471−487.

13 Duck, W. E.; Grant, D.; Horder, R. J. The polymerization of ethylene with (chlorinated activator) catalysts. *Eur. Polym. J.*, **1974**, 10(6), 481−488.

14 Salakhov, I.; Tkacheva, E.; Kozlov, V.; Galanin, D.; Sakhabutdinov, A. A highly chlorinated xylene promoter for ethylene-propylene copolymerisation over a vanadium catalyst. *RSC Adv.*, **2021**, 11(34), 20916−20925.

15 盖方圆, 郭扬, 董肇勇, 熊天赏, 宋尚德, 杨雨富, 孙聚华, 王海泉. 乙丙共聚Ziegler-Natta钒系催化体系活化剂研究进展. 弹性体, **2024**, 34(3), 81−87.

16 Haag, M. C.; Dos Santos, J. H. Z.; Stedile, F. C.; Dupont, J. Residual metal content in ethylene-propylene-diene monomers synthesized using vanadium- and zirconocene-based catalysts. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 74(8), 1997−2003.

17 Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, **1986**, 522−564.

18 Cozewith, C. Interpretation of carbon-^{13} NMR sequence distribution for ethylene-propylene copolymers made with heterogeneous catalysts. *Macromolecules*, **1987**, 20(6), 1237−1244.

19 Cheng, H. N.; Kakugo, M. Carbon-13 NMR analysis of compositional heterogeneity in ethylene-propylene copolymers. *Macromolecules*, **1991**, 24(8), 1724−1726.

20 Leone, G.; Zanchin, G.; Di Girolamo, R.; De Stefano, F.; Lorber, C.; De Rosa, C.; Ricci, G.; Bertini, F. Semibatch terpolymerization of ethylene, propylene, and 5-ethylidene-2-norbornene: heterogeneous high-ethylene EPDM thermoplastic elastomers. *Macromolecules*, **2020**, 53(14), 5881−5894.

21 Mu, J. S.; Wang, Y. X.; Li, B. X.; Li, Y. S. Synthesis of vanadium(iii) complexes bearing iminopyrrolyl ligands and their role as thermal robust ethylene (co)polymerization catalysts. *Dalton Trans.*, **2011**, 40(14), 3490.

22 Qian, J.; Comito, R. J. A robust vanadium(V) tris(2-pyridyl)borate catalyst for long-lived high-temperature ethylene polymerization. *Organometallics*, **2021**, 40(12), 1817−1821.

23 Li, B.; Feng, W. Z.; Pan, L.; Li, Y. S. Vanadium(V) complexes bearing bidentate phenoxy-phosphine ligands and their high performance toward ethylene homopolymerization. *Chem. Eur. J.*, **2026**, 32(29), e03039.

24 Wu, J. Q.; Mu, J. S.; Zhang, S. W.; Li, Y. S. Vanadium(V) complexes containing tetradentate amine trihydroxy ligands as catalysts for copolymerization of cyclic olefins. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2010**, 48(5), 1122−1132.

25 Zhang, S.; Zhang, W. C.; Shang, D. D.; Wu, Y. X. Synthesis of ultra-high-molecular-weight ethylene-propylene copolymer *via* quasi-living copolymerization with *N*-heterocyclic carbene ligated vanadium complexes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2019**, 57(4), 553−561.

26 Wang, Y. C.; Zha, H.; Cheng, P. Y.; Zhang, S.; Liu, X. W.; Wu, Y. X. Vanadium(V) complexes containing unsymmetrical N-heterocyclic carbene ligands: highly efficient synthesis and catalytic behavior towards ethylene/propylene copolymerization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(1), 32−41.

27 Jiang, T.; Chen, H. X.; Cao, C. G.; Mao, G. L.; Du, W.; Wang, D. F. Copolymerization of ethylene and propylene catalyzed by magnesium chloride supported vanadium/titanium bimetallic Ziegler-Natta catalysts. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2011**, 29(4), 475−482.

28 Zhang, X. Y.; Li, H. L.; Xiang, B.; Liu, X. W.; Zhang, S.; Wu, Y. X. Imidazolidin-2-iminato vanadium complexes for the synthesis of ethylene/propylene/5-ethylidene-2-norbornene (ENB) terpolymers with high ENB incorporation and ultra-high molecular weight. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(21), 2148−2156.

29 Chen, Q.; Sun, Y.; He, X. L. Effect of borate co-catalyst on ethylene-propylene binary/ternary copolymerization with bisindenyl zirconocene. *Macromol. Chem. Phys.*, **2025**, 226(17), e00140.

30 Saratovskikh, S. L.; Zharkov, I. V.; Zhukov, S. A.; Faingol'd, E. E.; Panin, A. N.; Kapasharov, A. T.; Chernyayev, D. A.; Bravaya, N. M. Ethylene/propylene copolymerization and ethylene/propylene/5-ethylidene-2-norbornene terpolymerization using half-sandwich titanium complexes with α-naphthoxide ligands as catalysts. *Pet. Chem.*, **2026**, 66(4), 464−476.

31 Kaminsky, W.; Miri, M. Ethylene propylene diene terpolymers produced with a homogeneous and highly active zirconium catalyst. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1985**, 23(8), 2151−2164.

32 Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. Polymerization of propene and butene with a chiral zirconocene and methylalumoxane as cocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, 24(6), 507−508.

33 Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts. *Chem. Rev.*,

2000, 100(4), 1253−1346.

34 Ute, K.; Niimi, R.; Hatada, K.; Kolbertb, A. C. Characterization of ethylene: propylene: diene terpolymers (EPDM) by 750 MHz on-line SEC-NMR. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **1999**, 5(1), 47−59.

35 Tynys, A.; Fonseca, I.; Parkinson, M.; Resconi, L. Quantitative ^{13}C NMR analysis of isotactic ethylene-propylene copolymers prepared with metallocene catalyst: effect of ethylene on polymerization mechanisms. *Macromolecules*, **2012**, 45(19), 7704−7710.

36 Guo, Y. T.; Fu, Z. S.; Xu, J. T.; Fan, Z. Q. Structure and properties of ethylene/propylene copolymers synthesized with bis(2,4,7-trimethylindenyl) zirconium dichloride activated by methyl aluminoxanes containing different amount of trimethylaluminum. *Polymer*, **2017**, 122, 77−86.

37 Liang, W. B.; Tang, S.; Vara, R.; Daniel, S.; Watson, S.; Bette, C.; Clayfield, T. Molecular structure and processing characteristics of metallocene EPDM rubbers. *Rubber Chem. Technol.*, **2009**, 82(5), 506−523.

38 Wang, W. J.; Yan, D. J.; Charpentier, P. A.; Zhu, S. P.; Hamielec, A. E.; Sayer, B. G. Long chain branching in ethylene polymerization using constrained geometry metallocene catalyst. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199(11), 2409−2416.

39 Wang, W. J.; Zhu, S. P.; Park, S. J. Long chain branching in ethylene/propylene solution polymerization using constrained geometry catalyst. *Macromolecules*, **2000**, 33(16), 5770−5776.

40 Wang, W. J.; Yan, D. J.; Zhu, S. P.; Hamielec, A. E. Kinetics of long chain branching in continuous solution polymerization of ethylene using constrained geometry metallocene. *Macromolecules*, **1998**, 31(25), 8677−8683.

41 van Doremaele, G.; van Duin, M.; Valla, M.; Berthoud, A. On the development of titanium κ^1-amidinate complexes, commercialized as Keltan ACE™ technology, enabling the production of an unprecedented large variety of EPDM polymer structures. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*, **2017**, 55(18), 2877−2891.

42 Stephan, D. W.; Stewart, J. C.; Guérin, F.; Courtenay, S.; Kickham, J.; Hollink, E.; Beddie, C.; Hoskin, A.; Graham, T.; Wei, P.; Spence, R.E.v.H.; Xu, W.; Koch, L.; Gao, X.; Harrison, D.G. An approach to catalyst design, cyclopentadienyl-titanium phosphinimide complexes in ethylene polymerization. *Organometallics*, **2003**, 22(9), 1937−1947.

43 Kretschmer, W. P.; Dijkhuis, C.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. A highly efficient titanium-based olefin polymerisation catalyst with a monoanionic iminoimidazolidide π-donor ancillary ligand. *Chem. Commun.*, **2002**, 38(6), 608−609.

44 Collins, R. A.; Russell, A. F.; Scott, R. T. W.; Bernardo, R.; van Doremaele, G. H. J.; Berthoud, A.; Mountford, P. Monometallic and bimetallic titanium κ^1-amidinate complexes as olefin polymerization catalysts. *Organometallics*, **2017**, 36(11), 2167−2181.

45 Karimkhani, V.; Afshar-Taromi, F.; Pourmahdian, S.; Stadler, F. J. Revisiting the long-chain branch formation mechanism in metallocene catalyzed polyethylenes. *Polym. Chem.*, **2013**, 4(13), 3774.

46 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.

47 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.

48 Dashti, A.; Ahmadi, M. Recent advances in controlled production of long-chain branched polyolefins. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(12), 2300746.

49 Li, F.; Liu, W. F.; Zhu, S. P.; Zhou, Y. N.; Qiu, X. Q. Metallocene-catalyzed long-chain branched POE: kinetic mechanism and structure-property relationships. *AIChE J.*, **2026**, 72(4), e70214.

50 Yu, Z. T.; Marques, M.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. Olefin terpolymerizations. III. Symmetry, sterics, and monomer structure in *ansa*-zirconocenium catalysis of EPDM synthesis. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1995**, 33(16), 2795−2801.

51 Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Elder, M. J.; Camurati, I.; Pritzkow, H. Stereoblock isotactic-hemiisotactic poly(propylene)s and ethylene/propylene copolymers obtained with *ansa*-cyclopenta [1,2-*b*;4,3-*b*′] dithiophene catalysts. *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205(3), 302−307.

52 Ali, A.; Tufail, M. K.; Jamil, M. I.; Yaseen, W.; Iqbal, N.; Hussain, M.; Ali, A.; Aziz, T.; Fan, Z. Q.; Guo, L. Comparative analysis of ethylene/diene copolymerization and ethylene/propylene/diene terpolymerization using ansa-zirconocene catalyst with alkylaluminum/borate activator: the effect of conjugated and nonconjugated dienes on catalytic behavior and polymer microstructure. *Molecules*, **2021**, 26(7), 2037.

53 Wondimagegn, T.; Wang, D. Q.; Razavi, A.; Ziegler, T. In silico design of C_1- and C_s-symmetric fluorenyl-based metallocene catalysts for the synthesis of high-molecular-weight polymers from ethylene/propylene copolymerization. *Organometallics*, **2009**, 28(5), 1383−1390.

54 Bavarian, N.; Baird, M. C.; Parent, J. S. EPDM synthesis by the Ziegler catalyst Cp*$TiMe_3$/$B(C_6F_5)_3$. *Macromol. Chem. Phys.*,

2001, 202(17), 3248−3252.

55 Ishii, S. I.; Saito, J.; Mitani, M.; Mohri, J. I.; Matsukawa, N.; Tohi, Y.; Matsui, S.; Kashiwa, N.; Fujita, T. Highly active ethylene polymerization catalysts based on titanium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, 179(1-2), 11−16.

56 Tourkmani, K.; Casas, E.; Paredes, B.; Moreno, J.; Perez, P.; Escola, J. M.; Van Grieken, R. Synthesis and characterization of low molecular weight ethylene-propylene copolymers prepared using metallocene catalysts. *Macromol. React. Eng.*, **2014**, 8(12), 796−804.

57 Guo, Y. T.; Zhang, Z.; Guo, W. Q.; Khan, A.; Fu, Z. S.; Xu, J. T.; Fan, Z. Q. Kinetics and mechanism of metallocene-catalyzed olefin polymerization: comparison of ethylene, propylene homopolymerizations, and their copolymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2017**, 55(5), 867−875.

58 Kravchenko, R.; Waymouth, R. M. Ethylene-propylene copolymerization with 2-arylindene zirconocenes. *Macromolecules*, **1998**, 31(1), 1−6.

59 Faingol'd, E. E.; Saratovskikh, S. L.; Panin, A. N.; Babkina, O. N.; Bravaya, N. M. Isobutylaluminum aryloxides as low-cost activators of rac-Et(2-MeInd)$_2$ZrMe$_2$ in ethylene/propylene/ENB(co)polymerization. *Polymers*, **2023**, 15(3), 487−499.

60 Mortazavi, M. M. A.; Arabi, H.; Ahmadjo, S.; Nekoomanesh, M.; Zohuri, G. H. Ethylene-propylene-diene terpolymer synthesis using (Ind)$_2$ZrCl$_2$ metallocene catalyst. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 122(3), 1838−1846.

61 Chao, C.; Pratchayawutthirat, W.; Praserthdam, P.; Shiono, T.; Rempel, G. L. Copolymerization of ethylene and propylene using silicon tetrachloride-modified silica/MAO with Et[Ind]$_2$ZrCl$_2$ metallocene catalyst. *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23(12), 672−675.

62 Arranz-Andrés, J.; Suárez, I.; Benavente, R.; Pérez, E. Characterization and properties of ethylene-propylene copolymers synthesized with homogeneous and supported metallocene catalyst in the whole range of compositions. *Macromol. Res.*, **2011**, 19(4), 351−363.

63 Giordano, A.; de Stefano, F.; Di Girolamo, R.; Perfetto, A.; Scoti, M.; De Rosa, C. Propylene-ethylene copolymers from supported metallocene catalysts: a route to span properties from polypropylene to polyethylene. *Macromolecules*, **2025**, 58(10), 5153−5169.

64 Boussie, T. R.; Diamond, G. M.; Goh, C.; Hall, K. A.; LaPointe, A. M.; Leclerc, M.; Murphy, V.; Shoemaker, J. A. W.; Turner, H.; Rosen, R. K.; Stevens, J. C. A fully integrated high-throughput screening methodology for the discovery of new polyolefin catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(14), 4306−4307.

65 Boussie, T. R.; Diamond, G. M.; Goh, C.; Hall, K. A.; LaPointe, A. M.; Leclerc, M. K.; Murphy, V.; Shoemaker, J. A. W.; Turner, H.; Rosen, R. K.; Stevens, J. C.; Alfano, F.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G. Nonconventional catalysts for isotactic propene polymerization in solution developed by using high-throughput-screening technologies. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(20), 3278−3283.

66 Stephens, C. H.; Poon, B. C.; Ansems, P.; Chum, S. P.; Hiltner, A.; Baer, E. Comparison of propylene/ethylene copolymers prepared with different catalysts. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100(2), 1651−1658.

67 Tang, L. M.; Li, Y. G.; Ye, W. P.; Li, Y. S. Ethylene-propylene copolymerization with bis(β-enaminoketonato) titanium complexes activated with modified methylaluminoxane. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2006**, 44(20), 5846−5854.

68 Dashti, A.; Ahmadi, M.; Haddadi-Asl, V.; Ahmadjo, S.; Mortazavi, S. M. M. Kinetics controlled microstructure and composition in coordinative chain transfer copolymerization of ethylene-propylene. *J. Mol. Liq.*, **2023**, 385, 122284.

69 Rose, J. M.; Cherian, A. E.; Coates, G. W. Living polymerization of α-olefins with an α-diimine Ni(II) catalyst: formation of well-defined ethylene-propylene copolymers through controlled chain-walking. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(13), 4186−4187.

70 Bravaya, N. M.; Panin, A. N.; Faingol'd, E. E.; Saratovskikh, S. L.; Babkina, O. N.; Zharkov, I. V.; Perepelitsina, E. O. Isobutylalumoxanes as high-performance activators of rac-Et(2-MeInd)$_2$ZrMe$_2$ in copolymerization of ethylene with propylene and ternary copolymerization of ethylene, propylene, and 5-ethylidene-2-norbornene. *Polym. Bull.*, **2016**, 73(2), 473−491.

71 Thakur, V.; Li Pi Shan, C.; Li, G.; Han, T.; Den Doelder, J. Sponge EPDM by design. *Plast. Rubber Compos.*, **2019**, 48(1), 32−41.