

功能化聚烯烃材料的制备与性质研究

陈 敏, 陈昶乐*

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 聚烯烃年产量巨大、用途广泛, 但是其最大的缺点之一是其非极性。向非极性聚烯烃中引入少量的极性官能团可以极大地改善其性质、拓宽其用途、提高其商业价值。因此, 功能化聚烯烃材料受到了学术界和工业界一致的关注。本文将主要基于作者课题组的相关工作, 介绍其在催化剂结构创新、极性单体的选择、聚合新技术等方面的研究进展。在此基础上, 制备了一系列带有极性基团的聚烯烃材料, 并系统地研究了这些功能化聚烯烃材料的性质。

关键词: 催化剂; 极性单体; 聚合技术; 功能化聚烯烃材料; 材料性质

引言

聚烯烃材料在世界高分子材料中占比约一半, 其重要性体现在日常生活的方方面面(塑料薄膜、塑料瓶、航空轮胎、医用关节等)。聚烯烃材料主要是基于乙烯、丙烯和高级 α -烯烃类的聚合物, 而这些单体的获得通常依赖于原油的裂解。为了避免未来资源枯竭的窘境, 近年来, 我国提出了“烯烃原料多元化”的战略, 进而提高烯烃原料的产能和自给率。由于化学键的惰性, 非功能化的聚烯烃材料(例如聚乙烯、聚丙烯)在抗溶剂腐蚀性和热稳定性等方面展示出极大的优势。但同时, 它也在很多方面存在着局限性, 例如印染性、黏附性、柔韧性、流变性以及共混性等^[1, 2]。为了增加对聚烯烃材料的认知以及拓宽其应用范围, 功能化聚烯烃材料(在聚烯烃材料中引入少量的极性官能团)的研究无论是在基础科研领域还是工业界都一直是被关注和探索的方向。

从结构上, 功能化聚烯烃材料可以分为以下几大类(见图 1): (a) 功能化无规共聚物; (b) 功能化嵌段共聚物; (c) 功能化端基共聚物; (d) 功能化接枝共聚物; (e) 功能化交联共聚物。工业上获得功能化聚烯烃最常用的方法是后功能化改性。它指的是将已生成的聚烯烃树脂经过化学或物理的方法转化成高附加值的功能化聚烯烃材料, 从而实现聚烯烃功能化改性。胡友良等^[3]对此进行了深入的探索和总结。其中, 化学方法包括反应性挤出接枝、化学交联及反应共混等; 物理方法包括辐照、增韧、填充及加入改性助剂等。聚烯烃的后功能化改性是获得功能化聚烯烃材料最传统、最简便的方法。但同时, 聚烯烃链上的 C—H 键具有化学惰性的特点, 因此在后修饰的过程中通常需要高能量源(如自由基、辐照等)进行活化, 可能会导致聚烯烃链不可控的交联或降解。

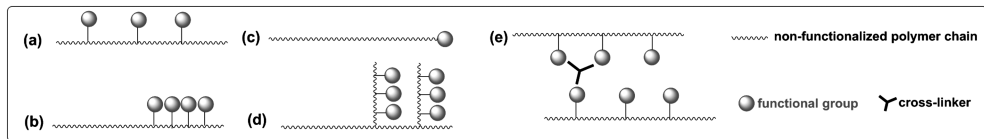


图 1 功能化聚烯烃材料在结构上分为(a)无规共聚物; (b)嵌段共聚物; (c)端基共聚物; (d)接枝共聚物; (e)交联共聚物

Figure 1 Functionalized polyolefins based on structural differences: (a) Randomly copolymers;

(b) Block copolymers; (c) Chain-end copolymers; (d) Graft copolymers; (e) Cross-linking copolymers

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.003

收稿: 2021-01-15; 修回: 2021-02-18; 庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目: 国家自然科学基金(21690071, 21871242, U19B6001, U1904212);

* 通讯联系人: 陈昶乐(1982-), 男, 教授, 主要从事功能化聚烯烃的研究。E-mail: changle@ustc.edu.cn.

与后功能化改性相比,金属催化直接共聚法合成功能化聚烯烃材料的过程相对可控,因此受到了学术界与工业界的极大关注。自齐格勒-纳塔催化剂到现在的 50 多年,烯烃聚合已经取得了极大的突破与应用。但是,烯烃与极性单体的共聚过程依然存在着很多重要且尚未解决的问题:(1)与配位聚合相竞争的自由基或者离子聚合;(2)金属中心被极性官能团直接配位毒化或者插入后螯合毒化;(3)极性单体插入反应后的 β -X(X 为杂原子)消除等副反应使得催化剂失活。多年以来,针对上述问题,科学家们在共聚制备功能化聚烯烃材料方向付出了诸多努力^[4~9]。由于强亲电属性,前过渡金属催化剂在共聚过程中极易被极性官能团的杂原子所毒化,这极大地限制了共聚过程的应用范围与拓展。一般有以下几种方法可以解决上述问题:(1)使用含中性或酸性杂原子的极性单体^[10,11];(2)保护比较活泼的极性官能团避免催化剂的中毒^[12];(3)发展在无保护剂的情况下可以实现共聚的特殊前过渡或稀土金属催化体系^[13,14];(4)选用亲氧性弱的后过渡金属催化体系^[15~21],如二亚胺催化剂、水杨醛亚胺催化剂、膦-磺酸催化剂、膦-酚型催化剂、卡宾催化剂、醌-胺镍催化剂等(见图 2)。后过渡金属催化剂对于极性官能团具有较强的耐受性使得其在催化制备功能化聚烯烃材料中展示出一定的特色与优势。由于共聚过程中的若干问题,金属催化直接合成功能化聚烯烃材料的领域依然面临着很多的挑战。本篇专论将主要基于我们课题组的相关工作,介绍我们在催化剂结构创新、极性单体的选择、聚合新技术等方面的研究进展^[22~26]。更为重要的是,我们比较系统地研究了极性官能团的引入对聚烯烃材料性质方面的影响。

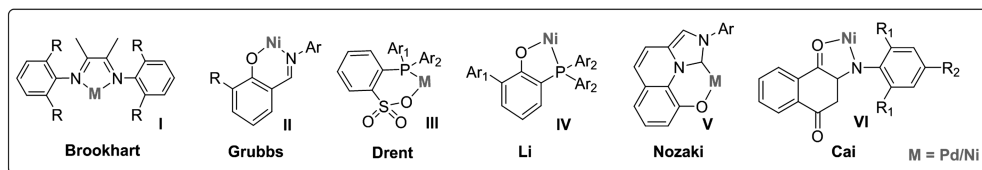


图 2 适用于共聚过程的后过渡金属催化体系

Figure 2 Late transition metal catalysts for copolymerization

1 催化剂结构创新与极性单体的选择

前期我们在催化剂结构的设计上积累了诸多经验,并对催化剂结构是如何影响烯烃类单体聚合过程进行了探索^[27~61],针对极性单体共聚的一系列问题,我们进行了新型钯、镍催化剂的结构创新(见图 3)。由于快速链行走所导致高支化度的特点,经典的二亚胺钯催化剂催化所得的功能化聚烯烃材料均是无定形态,所以此类材料的应用受到了很大限制。基于此,我们设想如果增大催化剂的轴向位阻是否可以减小 β -H 和 β -X 与金属作用的空间,抑制链行走和消除反应的速率。因此我们合成了大位阻的二亚胺钯催化剂 Pd1,它催化乙烯与丙烯酸甲酯共聚所得的共聚物为半结晶状态(数均分子量 $M_n = 18900$, 熔点 $T_m = 71^\circ\text{C}$, 支化度 $B = 34/1000$, 聚合温度 20°C),活性为 $3.7 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,极性单元插入比为 0.4%(摩尔分数,下文同)^[62]。基于二亚胺类钯的催化体系,这是首次获得半结晶状态的功能化聚烯烃材料的报道。同时,我们利用其它大位阻取代基团的钯催化剂实现了多种超高分子量功能化聚烯烃材料的制备^[63]。另外我们将大位阻的策略发展到膦磺酸镍体系中,一方面增加金属轴向的位阻,另一方面增加骨架上磺酸基邻位的位阻,希望二者的协同作用来解决膦-磺酸镍体系链转移速率快、催化剂容易失活、所得共聚物分子量低的问题。通过筛选,催化剂 Ni2 可以与各种不同种类的极性单体进行共聚,分子量高达 1.79×10^5 ,活性高达 $1.5 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,极性单体插入比可至 7.6%^[64]。

另外,我们还进行了全新五元环刚性催化剂的设计,由于五元环的环张力强于六元环,设计合成的五元环催化剂结构更加紧凑、刚性,在共聚过程中是有可能降低 β -H 和 β -X 的消除速率。因此我们设计了一类膦-膦酰胺钯镍催化剂, Pd3、Ni3 均可以与工业上常用的极性单体如丙烯酸甲酯、乙烯基丁基醚等单体的共聚。这也是文献中报道的为数不多的利用镍催化剂进行乙烯与简单极性单体共聚的工作。在共

聚反应中,极性单体插入比可以从 1%(摩尔分数)至 7%进行调节^[65]。最近我们又发展了一类结构非常简单的酮亚胺配体及相应的五元环镍催化剂 Ni4。这类镍催化剂在催化乙烯与极性单体(如 10-烯酸甲酯,6-氯-1-己烯,乙烯基三甲氧基硅烷等)共聚中表现出很大的优势:单体插入比最高 10%;共聚物数均分子量最高可达 3.067×10^5 ;共聚过程中极性单体的利用率可以接近 50%^[66]。

除此之外,我们还拓展了极性单体的选用范围,并进行了乙烯与各种新型极性单体的共聚^[67~69],如二亚胺钯催化乙烯与 β, γ -不饱和缩醛的共聚;二亚胺钯和膦-磺酸钯催化乙烯与长链极性 α -烯烃的共聚;膦-磺酸钯催化乙烯与极性降冰片烯类单体的共聚等。

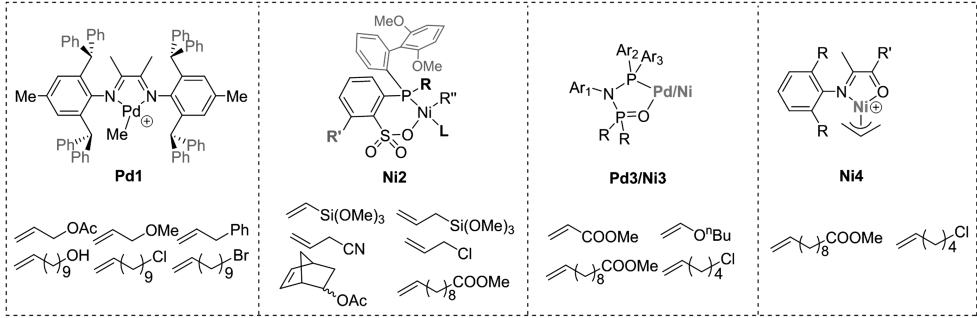


图 3 催化剂结构的创新与极性单体的选择

Figure 3 The development of new catalyst systems and the selection of polar monomers

2 聚合新技术

除了催化剂体系的革新,烯烃聚合多年的研究发展过程还包括若干聚合新技术的发明。聚合新技术的应用使得整个烯烃聚合领域丰富多彩,但它多数是用来制备非极性的聚烯烃材料。由于极性官能团的一系列毒化作用,用来制备功能化聚烯烃材料的聚合新技术并不多。对此我们进行了诸多研究,其中包括次级配位调控、刺激响应的调控聚合以及串联催化聚合等。新聚合技术的应用为成功制备出新型的聚烯烃材料提供了极大的技术支持,并为功能化聚烯烃材料的合成开辟了新的途径(见图 4)。

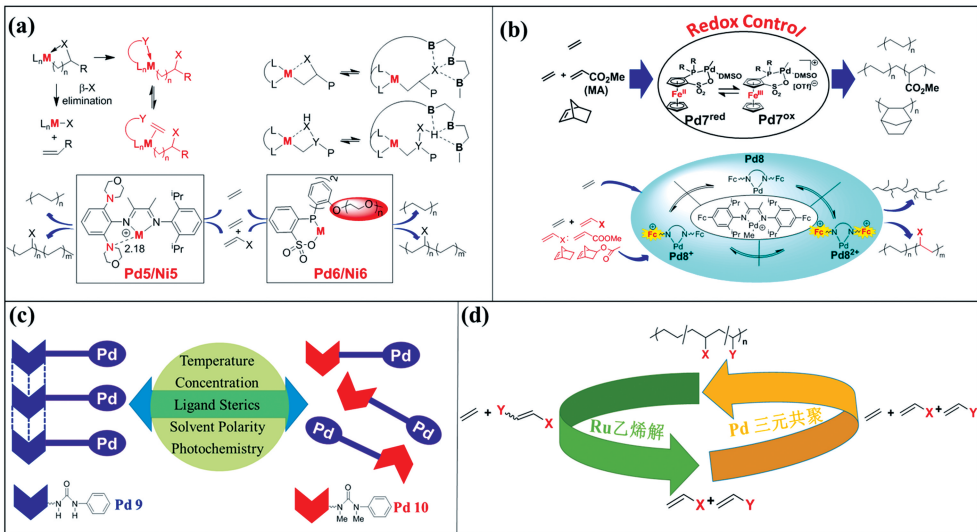


图 4 制备功能化聚烯烃材料的聚合新技术:次级配位调控、调控聚合和串联催化聚合

Figure 4 New polymerization techniques for synthesis of functionalized polyolefins: second-coordination control, switchable polymerization and tandem polymerization

次级配位调控[见图 4(a)]:我们设想在配体上引入次级配位官能团 Y。如果 Y 与金属的配位能力大于 X 与金属的配位而弱于乙烯与金属的配位,就有可能解决上述一系列与极性官能团 X 相关的副反应问题,从而实现乙烯与极性单体的配体共聚合反应。因此,我们设计了一类含杂原子的二亚胺钯镍催化剂 Pd5、Ni5,且杂原子处在靠近金属中心的位置^[70],由于杂原子有可能对金属有一定的配位作用,这种作用与 β -H 和 β -X 对金属作用形成竞争,从而可以降低 β -H 和 β -X 与金属作用的几率。我们通过在配体上引入不同的含氮的次级配位基团,成功地验证了这一设想,实现了乙烯与一系列的极性单体的共聚合反应(烯丙基氯、烯丙基醇、醋酸烯丙酯等),活性可达 $6.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,分子量可高达 1.1×10^5 。杂原子次级配位的微扰策略不仅可以对金属作用,还可以对特殊含有活泼氢的单体作用,降低其对金属的毒化。因此,我们设计了一类配体上含聚乙烯醇单元的催化剂 Pd6、Ni6,聚乙烯醇单元中的氧原子可以与极性单体中的羧酸、醇、酰胺等单元形成有效的相互作用,进而乙烯与这类单体的共聚效果得到了明显的提升^[71]。

调控聚合[见图 4(b)]:它一般是在刺激响应因素的诱导下使得催化中心对单体进行的选择性聚合,诱导因素通常包括光、氧化还原、电流、机械力、路易斯酸碱等。这种方式与经典的合成高分子材料路径相比优势在于反应步骤简单,绿色环保,并且它在内酯开环聚合、烯烃复分解等高分子材料合成领域已经显示出了极大的优势与潜力^[72~76]。然而,在烯烃聚合领域,调控聚合的应用并不太广泛。例如 Long 等^[77]通过调控二亚胺镍体系的氧化还原状态从而调控聚合物的支化度。而 Harth 等^[78, 79]利用光刺激经典二亚胺钯催化体系合成了系列己烯和 MA 的嵌段共聚物。我们课题组报道了基于氧化还原的的膦磺酸钯、二亚胺钯体系。我们在膦磺酸配体中引入一个二茂铁单元,二茂铁单元可以原位、可逆的发生氧化以及还原反应^[80]。氧化还原调控可以有效的调节膦磺酸钯催化剂乙烯-丙烯酸甲酯共聚合中的性质,从而实现了一个催化剂、两种不同催化性质的概念。这为烯烃共聚过程的调节提供了一个全新的手段。具体地,对于乙烯与丙烯酸甲酯的共聚合, Pd7^{ox} 所得共聚物分子量低、插入比低、活性低,而 Pd7^{red} 催化所得共聚物分子量高、插入比高、活性高。另外,我们又成功地将氧化还原调控拓展至二亚胺体系^[81]。我们在催化剂体系中引入了两个二茂铁单元 Pd8。一系列的对比实验证明两个二茂铁单元可以逐步发生氧化-还原反应至 Pd8⁺ 以及 Pd8²⁺。这三种状态的钯催化剂在乙烯聚合以及乙烯与一系列极性单体共聚反应中有着截然不同的性质。这样,我们就实现了一个催化剂、三种不同催化性质的概念。

近年来,由非共价键结合在一起的超分子体系在许多领域得到了广泛的应用^[82]。特别是,多核金属配合物可以通过金属-配体配位、氢键、范德华相互作用等多种非共价相互作用进行组装。因此,我们设计了一类含脲基的 α -二亚胺钯催化剂来充分利用氢键超分子自组装的优势[见图 4(c)]^[83]。在研究过程中,我们发现聚合温度、催化剂浓度和溶剂对催化剂组装程度均有很大的影响。在乙烯聚合过程中,组装的钯物种产生高分子量组分,而离散的钯配合物产生低分子量组分。具体地,我们探究了聚合温度对于乙烯聚合的影响,低分子量组分的比例随着温度升高(0~60°C)而增加,高分子量组分在 60°C 时完全消失。因此,温度越高,氢键自组装的强度越小,组装能力越差;我们还研究了溶液浓度对乙烯聚合过程的影响。Pd9 在四种不同二氯甲烷溶液浓度(2mmol·L⁻¹、1mmol·L⁻¹、0.5mmol·L⁻¹和 0.25mmol·L⁻¹)下均产生了具有双峰 GPC 曲线的聚乙烯。并且,催化剂浓度可直接影响高分子量组分与低分子量组分的比值,且该比值随催化剂浓度的增加而增大。因此,催化剂浓度越高越有利于催化剂自组装;另外, Pd9 在极性溶剂(如二氯甲烷、氯仿和乙醚)中生成双峰聚乙烯。而在非极性溶剂(如甲苯和正己烷)中只生成了高分子量单峰聚乙烯。在共聚过程中, Pd9 可以成功催化乙烯与丙烯酸甲酯的共聚,共聚物中丙烯酸甲酯部分的插入比远高于没有自组装行为的催化剂 Pd10 所形成的共聚物。另外我们还在此体系下引入了偶氮苯单元,从而探索自组装催化剂的光响应行为。因此,这项工作有效地结合了超分子自组装和光调控两种因素为控制聚烯烃材料的合成过程提供了一种新的途径。

串联催化聚合[见图 4(d)]:串联聚合的概念在有机合成以及高分子合成中已经展示出了极大的优势。最近,我们将串联催化用于乙烯和极性单体共聚的过程中来^[84]。我们课题组开展了基于生物质单

体油酸甲酯和乙烯的串联催化共聚合,其中包括油酸甲酯的乙烯解和乙烯解产物与乙烯的共聚合。这个过程是实现 Ru 和 Pd 两类催化剂在一锅内,通过调节聚合温度,两个催化步骤(乙烯解 30°C 和共聚 80°C)分步进行、分工协作,从而实现了整个串联过程。具体地油酸甲酯和乙烯在 Ru 催化下生成带有酯基的 α -烯炔和非极性 α -烯炔,然后二者与乙烯在 Pd 催化下再进行三元共聚合,所制备的三元功能化聚烯炔材料的数均相对分子量在 10500~40400,含酯基部分单体的插入比在 2%左右。由于长链 α -烯炔和极性 α -烯炔的价格比较昂贵,因此采用串联聚合技术合成三元共聚物可以大大地节省成本。

3 功能化聚烯炔材料的性质研究

虽然功能化聚烯炔的制备已经得到了快速的发展,对于材料的性质研究却仅有很少的报道^[85~89]。例如,胡友良研究员和 Chuang 分别合成了含有膦和苯酚基团且具有抗氧化性的共聚物;Hou 报道了一类具有自修复性质的乙烯与极性苯乙烯共聚物;Mecking 合成了一类具有极性基团取代的弹性体。功能化聚烯炔材料的性质研究是其工业化应用的重要前提。近年来,我们课题组对功能聚烯炔材料的性质进行了比较系统地研究与探索。目前我们成功应用于烯炔共聚合反应的极性单体包括乙烯基类酯、醚、酸,烯丙基类硅、醚、氰,长链的氯、溴、酯、醇、酸等,降冰片烯类酯、酸、醇、氰等[见图 5(a)]。聚合物链中的极性官能团可以极大地优化聚烯炔材料的表面性能和力学性能。例如,不同丙烯酸甲酯插入比的共聚物的水接触角有显著的变化,插入比越高,水接触角越小,可以实现水接触角在 104°~54°之间渐变式的调节[见图 5(b)]^[69]。利用不同种类的极性单体如长链氯、醇、酯、酸所得的共聚物在力学性能上也展现出不同的趋势。更重要的是,这些极性基团为进一步的功能化提供了反应位点,比如,含有羟基、羧基的聚烯炔材料可以使用异氰酸酯进行后修饰或者交联[见图 5(c)];含有酯基的聚烯炔材料可以使用醇类化合物进行酯交换反应。并且,这些后修饰反应或者交联反应可以有效地改善聚烯炔材料的力学性质[见图 5(d)]。

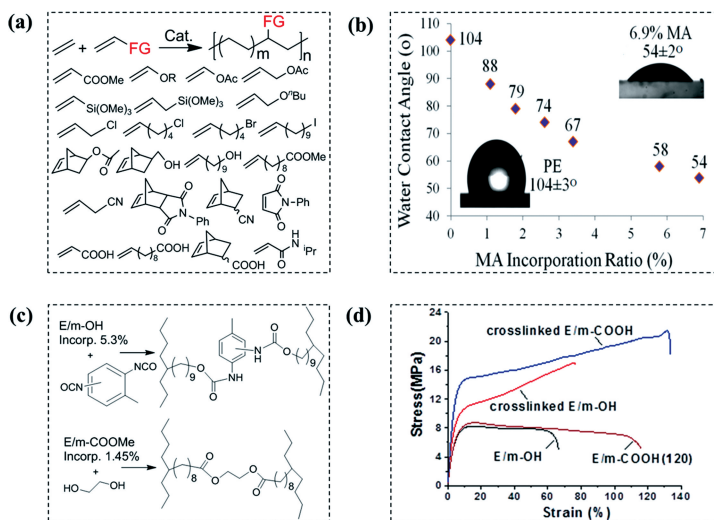


图 5 对于极性基团取代聚烯炔材料的性质所进行的初步探索

Figure 5 The preliminary research on properties of functionalized polyolefins materials

最近,我们制备了含羧基或酚羟基等反应性官能团的共聚物,并且它们可以与多种金属盐进行配位,从而形成动态交联的金属离聚物网络。这样形成的动态交联网络在材料力学性质、自修复等方面有着极大的提升。首先,我们使用二亚胺钨催化剂实现了辛烯和丙烯酸共聚[见图 6(a)],得到中等插入比支化丙烯酸和辛烯共聚物,且羧基官能团位于聚合物链的支链末端(M_n 高达 4.1×10^4 , 插入比 0.1%~7.3%)^[90]。当使用长链的羧酸单体时活性高达 $2.19 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 共聚物分子量高达 6.34×10^5 。同时,共聚物中的羧酸官能团可以与钠/锌/铁离子络合,所转化成相应的离聚物可以显著地改善材料的力学性能。

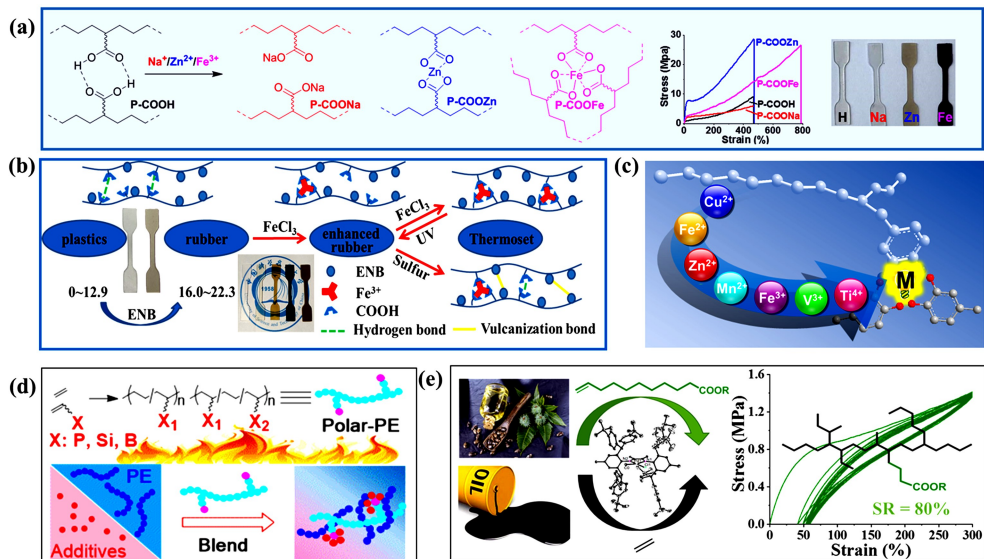


图 6 极性官能团对于材料性质影响:

(a) 基于丙烯酸共聚物及其离聚物的性质研究; (b) 基于 ENB 和长链酸的共聚物及其性质研究; (c) 基于邻苯二酚基团及其金属盐的性质研究; (d) 基于含磷、硅、硼单体等阻燃材料的合成; (e) 基于生物质衍生物极性弹性体的制备

Figure 6 The influence of functional group on materials properties:

(a) Research on copolymers of acrylic acid and ionomers; (b) Research on copolymers of ENB and 10-undecenoic acid; (c) Research on copolymers of catechol and ionomers; (d) Research on inflammable copolymers containing phosphorus, silicon and boron atoms; (e) Research on elastic copolymers of biomass-derived monomers

之后,我们又拓展了磷-磺酸催化体系下乙烯与乙叉降冰片烯(ENB)、10-十一烯酸下的三元共聚,共聚物的数均相对分子量在 $2.2 \times 10^4 \sim 1.76 \times 10^5$ [见图 6(b)]^[91]。同样地,共聚物中的羧酸单元部分可用于引入 Fe^{3+} 或 Ti^{4+} 等金属离子,使聚烯烃材料具备可交联、自修复和光响应等特性。这类聚合物具有优异的表面性质、加工性能、物理机械性能和自修复性能。其水接触角可低至 63° ,极大地改善了聚烯烃材料的表面性质。拉伸应力为 $0.4 \sim 26.7 \text{ MPa}$,断裂伸长率为 $700\% \sim 940\%$,涵盖通用塑料和弹性体材料的应用范围。由于氢键、铁离子和硫交联键的作用,可进一步制备热固性功能聚烯烃材料,由于铁离子和硫交联键的作用,拉伸强度可分别提高 5.7 和 7 倍。柠檬酸在紫外下发生脱羧反应可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,以降低交联密度。此外, Fe^{2+} 部分可以很容易地通过在空气中加热氧化回 Fe^{3+} 状态,再增加交联密度,从而实现过程可逆。在这一循环中,由于羧基浓度的降低,最终状态的交联密度高于原始状态,而提升聚合物的机械性能。总之,我们合成出的是一系列极性官能化、可交联、自修复、光响应性的新型功能化聚烯烃材料,并且可以通过调节共聚单体含量等手段,制备热塑性塑料、弹性体和热固性材料等多种类型的聚烯烃材料。除了上述能与各种金属离子作用的羧基官能团外,我们还将此策略拓展到了更多的体系,如含苯酚羟基的体系^[92]。最近我们使用高性能的钨催化剂,实现了乙烯与丁香酚类单体的高效共聚,制备了邻苯二酚功能化的聚烯烃材料。利用邻苯二酚能够与不同金属离子作用的特点,我们考察了多种金属离子与共聚物的作用效果。其中,引入 V^{3+} 的三元共聚物效果最好,拉伸强度提高 14 倍,断裂伸长率提高 41 倍,拉伸韧性提高 500 倍[见图 6(c)]。

同时,我们还进行了功能化聚烯烃材料阻燃性质的研究[见图 6(d)]。我们通过磷-磺酸钨催化剂成功催化了乙烯和含有磷、硅、硼等杂原子的极性单体的共聚并制备了相应的二元或三元共聚物^[93]。所得共聚物分子量在 $0.6 \times 10^4 \sim 3.69 \times 10^4$ 之间,极性官能团插入比在 $0.5\% \sim 2.7\%$,聚合活性高达 $1.1 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。相比于常规的阻燃聚烯烃,通过共聚方式引入阻燃基团的效率要高得多。此外这些杂原子的加入可以有效地调节聚烯烃的热性能、表面性能、力学性能,最重要的是极大地提高了材料的阻燃

性能。由于聚烯烃是饱和的,因此传统的阻燃聚烯烃存在相分离的特性,这极大地降低了材料的阻燃性能,通过共聚方式得到的聚烯烃却很好地克服了这一缺点。同时该类功能化聚烯烃能够极大地提高聚烯烃和传统阻燃添加剂的相容性从而进一步增加聚烯烃的阻燃性能。

众所周知,热塑性弹性体是一类容易注塑成型、挤压和重复使用,同时也能像橡胶一样具有典型弹性特性的高分子材料,被广泛应用于汽车、家电等行业。首先我们利用简单的 α -二亚胺镍催化剂催化乙烯均聚实现了高性能聚乙烯热塑性弹性体的制备。通过条件筛选,所得聚乙烯具有优异的拉伸弹性和回复性^[94]。最近,我们采用 α -二亚胺钨催化剂催化乙烯聚合一步合成性能优异的聚乙烯热塑性弹性体(弹性恢复值SR能达到83%),聚合活性可达 $3 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,且聚合物分子量高达 4.6×10^5 。尤其地,我们还进行了功能化聚烯烃热塑性弹性体的制备,它是通过乙烯与生物质衍生单体的共聚过程来合成的[见图6(e)],所得极性聚烯烃热塑性弹性体同样具有优异的弹性性能(SR能达到80%)^[95]。共聚活性可达 $3.6 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,共聚物的分子量可达 3.4×10^5 ,极性单体的插入比在1%~4%之间。

4 总结与展望

近年来,科学家们在功能化聚烯烃材料合成方面进行了大量的研究,其中包括多样的聚合方法和种类繁多的共聚物类型。我们课题组针对烯烃共聚过程中的问题进行了系统分析,从催化剂结构的创新,极性单体选择和聚合新技术等方面进行了一系列探索。更为重要的是,我们对功能化聚烯烃材料的性质进行了比较系统的研究,如力学性能、表面性质、自修复性、阻燃性、抗菌性等。这些工作为实现功能化聚烯烃材料工业应用奠定了基础。功能化聚烯烃材料的研究领域仍然面临着很多挑战:(1)缺乏廉价的、高性能的(高活性,高共聚物分子量,高极性单体插入比)的催化剂体系;(2)缺乏高效、通用性的新聚合技术;(3)缺乏极性官能团与聚烯烃材料性质关系的系统研究。同时,功能化聚烯烃材料在废旧高分子材料高值化回收利用(比如混合高分子材料的回收)方面的应用也是一个重要研究方向。

参考文献:

- [1] Dong J Y, Hu Y L. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1/2): 47~65.
- [2] Franssen N M G, Reeka J N H, de Bruin B. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(13): 5809~5832.
- [3] 胡友良, 乔金梁, 吕立新. 北京:化学工业出版社, 2006, 71~520.
- [4] Keyes A, Basbug Alhan H E, Ordonez E, Ha U, Beezer DB, Dau H, Liu Y S, Tsogtgerel E, Jones G R, Harth E. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(36): 12370~12391.
- [5] Nakamura A, Anselment T M J, Claverie J, Goodall B, Jordan R F, Mecking S, Rieger B, Sen A, van Leeuwen P W N M, Nozaki K. *Acc Chem Res*, 2013, 46(7): 1438~1449.
- [6] Nakamura A, Ito S, Nozaki K. *Chem Rev*, 2009, 109(11): 5215~5244.
- [7] Chen, E. Y. X. *Chem Rev*, 2009, 109(11): 5157~5214.
- [8] 简忠保. *高分子学报*, 2018, (11): 1359~1371.
- [9] 崔冬梅. *高分子学报*, 2020, 51(1): 12~29.
- [10] Chung T C M. *Macromolecules*, 2013, 46(17): 6671~6698.
- [11] Peng Z C, Yi D Y, Xue Z H, Li H Y, Li Q, H Y L. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218(16): 1700143~1700150.
- [12] Yang X, Liu C, Wang C, Sun X, Guo Y, Wang X, Wang Z, Xie Z, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8099~8102.
- [13] Huang M L, Chen J Z, Wang B H, Huang W, Chen H B, Gao Y S, Marks T J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 2~9.
- [14] Liu D, Yao C, Wang R, Wang M, Wang Z, Wu C, Lin F, Li S, Wan X, Cui D M. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5205~5209.
- [15] Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(1): 267~268.
- [16] Younkin, T R, Connor E F, Henderson J I, Friedrich S K, Grubbs R H, Bansleben D A. *Science*, 2000, 287(5452): 460~462.
- [17] Drent E, van Dijk R, van Ginkel R, van Oort B, Pugh R I. *Chem Commun*, 2002, 7: 744~745.
- [18] Zhang Y P, Mu H L, Pan L, Wang X L, Li Y S. *ACS Catal*, 2018, 8(7): 5963~5976.
- [19] Nakano R, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(34): 10934~10937.
- [20] Tao W, Nakano R, Ito S, Nozaki K. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2835~2839.

- [21] Fu X, Zhang L J, Tanaka R, Shiono T, Cai Z G. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9216~9221.
- [22] Guo L H, Dai S Y, Sui X L, Chen C L. *ACS Catal*, 2016, 6(1): 428~441.
- [23] Chen C L. *Nat Rev Chem*, 2018, 2(5): 6~14.
- [24] 陈敏,陈昶乐. *高分子学报*, 2018(11):1372~1384.
- [25] Tan C, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(22): 7192~7200.
- [26] Wang F Z, Chen C L. *Poly Chem*, 2019, 10: 2354~2369
- [27] Dai S Y, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(35): 14884~14890.
- [28] Tan C, Chen C L. *Sci Bull*, 2020, 65(14): 1137~1138.
- [29] Muhammad Q, Tan C, Chen C L. *Sci Bull*, 2020, 65(4): 300~307.
- [30] Tan C, Qasim M, Pang W M, Chen C L. *Polym Chem*, 2020, 11: 411~416.
- [31] Liang T, Chen C L. *Inorg Chem*, 2018, 57(23):14913~14919.
- [32] Si G F, Na Y N, Chen C L. *Chem Cat Chem*, 2018, 10(22): 5135~5140.
- [33] Guo L H, Liu W, Chen C L. *Mater Chem Front*, 2017, 1(12): 2487 ~2494.
- [34] Guo L H, Chen C L. *Sci China Chem*, 2015, 58(11): 1663~1673.
- [35] Sui X L, Hong C W, Pang W M, Chen C L. *Mat Chem Front*, 2017, 1(5): 967~972.
- [36] Wang R K, Zhao M H, Chen C L. *Polym Chem*, 2016, 7(23): 3933~3938.
- [37] Guo L H, Dai S Y, Chen C L. *Polymers*, 2016, 8(2): 37~46.
- [38] Yang B P, Xiong S Y, Chen C L. *Polym Chem*, 2017, 8(40): 6272~6276.
- [39] Song G, Pang W M, Li W, Chen M, Chen C L. *Polym Chem*, 2017, 8(47): 7400~7405.
- [40] Wu Z X, Chen M, Chen C L. *Organometallics*, 2016, 35(10): 1472~1479.
- [41] Wu Z X, Hong C W, Du H, Pang W M, Chen C L. *Polymers*, 2017, 9(5): 168~176.
- [42] Zou W P, Chen C L. *Organometallics*, 2016, 35(11): 1794~1801.
- [43] Wang F Z, Tian S S, Lia R P, Li W M, Chen C L. *Chinese J Polym Sci*, 2018, 36(2): 157~162.
- [44] Zou C, Pang W, Chen C L. *Sci China Chem*, 2018,61(25):1175~1178.
- [45] Na Y N, Wang X, Lian K, Zhu Y, Li W, Luo Y, Chen C L. *ChemCatChem*, 2017, 9(6): 1062~1066.
- [46] Zou W P, Pang W M, Chen C L. *Inorg Chem Front*, 2017, 4(5): 795~800.
- [47] Dai S Y, Sui X L, Chen C L. *Chem Commun*, 2016, 52(58): 9113~9116.
- [48] Wang R K, Sui X L, Pang W M, Chen C L. *ChemCatChem*, 2016, 8(2): 434~440.
- [49] Hu X H, Dai S Y, Chen C L. *Dalton Trans*, 2016, 45(4): 1496~1503.
- [50] Chen M, Zou W P, Cai Z G, Chen C L. *Polym Chem*, 2015, 6(14): 2669~2676.
- [51] Sui X L, Dai S Y, Chen C L. *ACS Catal*, 2015, 5(10): 5932~5937.
- [52] Hong C W, Sui X L, Li Z Q, Pang W, M, Chen M. *Dalton Trans*, 2018, 47(25): 8264~8267.
- [53] Chen M, Yang B P, Chen C L. *Synlett*, 2016, 27(9): 1297~1302.
- [54] Zou C, Dai S Y, Chen C L. *Macromolecules*, 2018, 51(1): 49~56.
- [55] Guo L H, Zou C, Dai S Y, Chen C L. *Polymers*, 2017, 9(4): 122~131.
- [56] Gao J X, Yang B P, Chen C L. *J Catal*, 2019, 369: 233~238.
- [57] Cui L, Chen M, Chen C L. Liu D T, Jian Z B. *Macromolecules*, 2019, 52(19): 7197~7206.
- [58] Igor S, Chen C L. Konstantin B. *Sci China Chem*, 2019, 62(6): 653~654.
- [59] Zou C, Tan C, Pang W, Chen C L. *ChemCatChem*, 2019, 11(21): 5339~5344.
- [60] Sun J, Chen M, Luo G, Chen C L. Luo Y. *Organometallics*, 2019, 38(3): 638~646.
- [61] Tan C, Pang W, Chen C L. *Chinese J Polym Sci*, 2019, 37(12): 974~980.
- [62] Dai S Y, Sui X L, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(34): 9948~9953.
- [63] Dai S Y, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(42): 13281~13285.
- [64] Chen M, Chen C L. *ACS Catal*, 2017, 7(2): 1308~1312.
- [65] Chen M, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(12): 3094~3098.
- [66] Liang T, Goudari S, Chen C L. *Nat Commun*, 2020, 11: 372.
- [67] Hong C W, Wang X B, Chen C L. *Macromolecules*, 2019, 52(18): 7123~7129.
- [68] Na Y N, Dai SY, Chen C L. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4040~4048.
- [69] NaY N, Zhang D, Chen C L. *Polym Chem*, 2017, 8(15): 2405~2409.
- [70] Li M, Wang X B, Luo Y, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(38): 11604~11609.

- [71] Zhang D, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(46): 14672~14676.
- [72] Teator, A J, Lastovickova D N, Bielawski C W. *Chem Rev*, 2016, 116(4): 1969~1992.
- [73] Leibfarth F A, Mattson K M, Fors B P, Collins H A, Hawker C J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(1): 199~210.
- [74] Chen M, Chen C L. *Chinese J Chem*, 2020, 38(3): 282~286.
- [75] Zhang P, Zhao M, Pang W, Chen C L. *Sci China Chem*, 2019, 62(4): 475~478.
- [76] Li M, Zhang P, Chen C L. *Macromolecules*, 2019, 52(15): 5646~5651.
- [77] Kaiser J M, Long B K. *Coord Chem Rev*, 2018, 372: 141~152.
- [78] Keyes A, Basbug Alhan H E, Ha U, Liu Y S, Smith S K, Teets T S, Beezer D B, Hart E. *Macromolecules*, 2018, 51(18): 7224~7232.
- [79] Keyes A, Dau H, Basbug Alhan H E, Ha U, Ordonez E, Jones G R, Liu Y S, Tsogtgerel E, Loftin B, Wen Z, Wu J I, Beezer D B, Hart E. *Polym Chem*, 2019, 10(23): 3040~3047.
- [80] Chen M, Yang B P, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(51): 15520~15524.
- [81] Zhao M H, Chen C L. *ACS Catal*, 2017, 7(11): 7490~7494.
- [82] Cook T R, Stang P J. *Chem Rev*, 2015, 115(15): 7001~7045.
- [83] Wang G H, Peng D, Sun Y, Chen C L. *CCS Chem*, 2020, 2: 2025~2034.
- [84] Chen M, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(3): 1206~1210.
- [85] Zhang Y, Li H Y, Luo Z, Li M R, Liu T T, Liu W W, Li Q, Hu Y L. *Macromol Chem Phys*, 2020, 221(7): 1900410~1900417.
- [86] Wang H B, Y Y, Nishiura M, Higaki Y, Takahara A, Hou Z M. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(7): 3249~3257.
- [87] Zhang G, Nam C, Petersson L, Jämbeck J, Hillborg H, Chung T C M. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1927~1936.
- [88] Chung T C M. *Macromolecules*, 2019, 52(15): 5618~5637.
- [89] Rünzi T, Mecking S. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(3): 387~395.
- [90] Dai S Y, Chen C L. *Macromolecules*, 2018, 51(17): 6818~6824.
- [91] Zou C, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(1): 395~402.
- [92] Na Y N, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(20): 7953~7959.
- [93] Gao J X, Cai W, Hu Y, Chen C L. *Polym Chem*, 2019, 10(12): 1416~1422.
- [94] Lian K B, Zhu Y, Li W M, Dai S Y, Chen C L. *Macromolecules*, 2017, 50(16): 6074~6080.
- [95] Dai S Y, Li S, Xu G, Chen C L. *Macromolecules*, 2020, 53(7): 2539~2546.

The Synthesis of Functionalized Polyolefin Materials and Research on Material Properties

CHEN Min, CHEN Chang-le*

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Polyolefins have huge annual production and wide applications. However, one of their biggest limitations is their nonpolar nature. The introduction of small amounts of polar functional groups into non-functionalized polyolefins can greatly improve many properties, broaden their applications and increase their business values. Therefore, functionalized polyolefins are of growing interest scientifically and industrially. This account focuses on the research works from our research group and describes the following topics: the development of new catalyst systems, the selection of polar monomers and the new polymerization techniques. Subsequently, we describe the synthesis of a series of polyolefins with incorporation of some polar groups, as well as the studies of the properties of polar functionalized polyolefins materials.

Key words: Catalysts; Polar monomer; Polymerization techniques; Functionalized polyolefins; Materials properties