

4-甲基-1-戊烯与烯烃共聚用催化剂的研究进展

王 俊,刘连鹏,李翠勤*,施伟光

(东北石油大学石油与天然气化工省重点实验室,大庆 163318)

摘要:4-甲基-1-戊烯(4M1P)是烯烃工业中一种重要的支链 α -烯烃,它的主要用途是用于制备均聚物和共聚物。虽然绝大部分 4M1P 共聚物尚未进入工业化生产阶段,但由于共聚物作为一类新型的合成树脂具有突出的力学性能和光学性能,已成为国外聚烯烃领域的一个研究热点。本文阐述了 4M1P 与烯烃共聚反应催化剂包括 Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂及后过渡金属催化剂的开发研究现状;重点阐述了催化剂的结构对共聚物分子结构的影响;同时也简要介绍了二亚胺镍催化剂催化 4M1P 共聚反应作用机理,展望了这一领域的发展趋势。为开发高端聚烯烃新材料提供参考。

关键词:4-甲基-1-戊烯;烯烃共聚;功能聚烯烃;催化剂

丙烯二聚产物 4-甲基-1-戊烯(4M1P)是一种重要的支链 α -烯烃,通过均聚可制备具有突出光学性能、机械性能、耐高温性和电学性能的聚烯烃新材料聚 4-甲基-1-戊烯(TPX)。这种新型的热塑性树脂的紫外光透光度优于玻璃及其它透明树脂,并有卓越的电气绝缘性和耐化学药品性,主要用途是制造医疗器具、实验器具、电子灶专用食器、烘烤盘及耐热电线涂层等^[1~3]。

4M1P 作为共聚单体,可用于制备具有特殊性能的功能高分子材料,其中应用最多的是作为线性聚乙烯的共聚单体,用于生产高性能的聚乙烯材料^[4~7]。20 世纪 80 年代日本三井石油化学公司采用 4M1P 与乙烯共聚制备的 Ultzex 牌号线性低密度聚乙烯,该聚乙烯材料不仅具有传统线性低密度聚乙烯的性能,还具有良好的韧性、光学性能和机械性能^[8,9]。从聚合反应的角度来讲,4M1P 不但可以和乙烯进行共聚,同时也可以与丙烯、丁烯、己烯等共聚而得到一系列聚烯烃新材料。但由于核心技术聚合催化剂的开发工作迟缓,部分工作只停留在实验室阶段。国内有关 4M1P 作为共聚单体制备功能聚烯烃材料的相关研究较少,还有一个主要原因在于我国还没有一套丙烯二聚生产 4M1P 的工业装置^[10]。4M1P 作为丙烯二聚产物之一,开展 4M1P 作为共聚单体与烯烃共聚的研究,不但可以开发更多的高端聚烯烃新材料,同时也可以实现丙烯产业链的延伸。本文通过对国内外有关 4M1P 与烯烃共聚用催化剂的开发研究现状进行系统地总结,为开发新型的 4M1P 共聚产品提供参考。

1 Ziegler-Natta 催化剂

1972 年,Kissin 等^[11]首次采用 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{iBu})_3$ 催化体系催化苯乙烯与 4M1P 共聚,与 TPX 和聚苯乙烯的红外谱图进行对比发现,苯乙烯/4M1P 共聚物是无规共聚结构。1975 年,Bakayuto 等^[12]采用 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-TiCl}_3$ 催化体系催化 1-己烯与 4M1P 共聚,结果表明,1-己烯/4M1P 共聚物倾向形成嵌段共聚结构。1984 年,Kimura 等^[13]采用 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 催化体系催化乙烯与 4M1P 共聚,并采用 ^{13}C NMR 对共聚产物进行表征,结果表明,共聚物中存在单体三元序列,乙烯/4M1P 共聚物比乙烯/1-丁烯共聚物具有更好的机械性能。1991 年 Altomare 等^[14]采用钪/钛-氯化镁催化体系催化 1-己烯/4M1P 共聚,并对共聚产物的聚合程度、序列分布、等规度和分子量进行了测定。结果表明,与钛催化剂相比,钪催化剂制备的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.03.005

收稿:2015-08-05;修回:2015-10-14;

基金项目:中国石油科技创新基金项目(2014D-5006-0503);东北石油大学青年科学基金(2013NQ130);

作者简介:王俊(1965—),男,教授,研究方向为烯烃聚合催化剂;

* 通讯联系人,E-mail: licuiqin78@163.com.

共聚物分子量较高,等规立构规整性更好,但催化剂的活性较低。1992 年,Mizuno 等^[15]采用 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 催化体系催化 1,5-己二烯与 4M1P 进行共聚,得到的共聚物中含有 4M1P 和 1-亚甲基-3-环戊烯基两个刚性单元,在 4M1P 的序列中引入刚性环状单元使得聚合物结构和性能发生显著变化。同年,陈永康^[16]采用四氯化钛-乙氧基镁高效催化体系催化乙烯与 4M1P 共聚,结果表明,4M1P 作为改性高密度聚乙烯(HDPE)的共聚单体,制备得到的共聚产品,质量轻,透明性好,耐热性高,同时具有良好的加工性能和机械性能。

Ziegler-Natta 催化剂因其具有成本低、工艺流程简单等优点广泛应用在聚烯烃领域中,但由于体系包含不同的活性中心,催化剂催化活性较低,所得聚合物的热氧化稳定性较差,加工困难,无法实现 4M1P 共聚物的工业化。20 世纪 90 年代以后,由于茂金属和非茂金属单活性中心聚烯烃催化剂的开发成功,4M1P 共聚催化剂开发由 Ziegler-Natta 催化剂转向这两类新型的催化剂,主要是通过对催化剂结构进行设计,合成具有特定性能的聚烯烃材料。

2 茂金属催化剂

1996 年,Mauler 等^[17]采用乙基桥连二茚基二氯化锆($\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$)催化剂进行乙烯/4M1P 共聚反应的研究,主要考察了乙烯压力对共聚物性能的影响。结果表明,催化剂的活性与 4M1P 含量无关,增大乙烯压力可提高产物的产率和共聚物结晶度,但催化剂的活性降低。1999 年,Simanke 等^[18]也采用相同的催化剂研究了相同的反应,考察了 4M1P 加入量对共聚物机械性能和结晶度的影响。结果表明,共聚物的结晶度越高,屈服应力和应变阻力越高,而共聚物的结晶度与共聚单体的加入量相关:增加 4M1P 加入量,共聚物熔融温度和结晶度均下降。同年,Stehling 等^[19]采用外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)二甲基锆($\text{rac-}[\text{EBTHI}]\text{ZrMe}_2$)/硼酸盐催化体系进行 5-*N,N*-二异丙基氨基-1-戊烯/4M1P 共聚实验。结果表明,增加 4M1P 加入量,共聚物分解温度升高,该共聚物可以用 HCl 质子化,得到可溶于甲醇的材料。

2006 年,Koval’chuk 等^[20]采用 C_2 对称锆金属催化剂(结构见图 1 I)在液态丙烯中进行了丙烯/4M1P 共聚反应的研究,通过 IR、 ^{13}C NMR、GPC 等表征手段对共聚物进行表征,同时测定了共聚物的部分力学性能,结果见表 1。

表 1 丙烯/4M1P 共聚物的机械特性								
Table 1 The mechanical properties of propylene/4-methyl-1-pentene copolymer								
4M1P 含量 (mol%)	结晶度	熔融温度/ ℃	杨氏模量/ MPa	屈服应力/ MPa	屈服应变/ %	断裂强度 (拉伸强度)/MPa	断裂伸长率/ %	拉伸 100%的 残余应变/%
0	75	163	1570	40.3	7.2	29.1	200	88
1	70	148	1310	29.9	9.0	31.4	400	96
2	65	140	1300	33.1	9.0	22.1	500	92
3	60	129	1020	27.0	9.7	25.0	510	89
6	55	99	300	9.8	12.8	26.8	660	72

从表 1 可看出,随着共聚单体的增加,共聚物的物性和力学参数均有一定的变化,特别是但单体 4M1P 的含量增加到 6 mol%时,部分力学参数发生了显著的变化。同年,Losio 等^[21]采用 C_2 对称锆金属催化剂 $\text{rac-CH}_2[3\text{-}^i\text{BuInd}]_2\text{ZrCl}_2$ (结构见图 1 II)对乙烯/4M1P 共聚反应的催化性能进行了研究,重点考察了催化剂结构及组成对共聚物微观结构的影响。结果表明,共聚物具有很高的立构规整性和区域选择性。2008 年,Losio 等^[22]采用 C_2 对称锆金属催化剂 1 II 和 $\text{rac-}[\text{EBTHI}]\text{ZrCl}_2$ (结构见图 1 III)进行乙烯/4M1P 共聚实验,结果表明,1 III 催化剂催化乙烯/4M1P 共聚活性以及共聚产物的收率较高。在 1 III

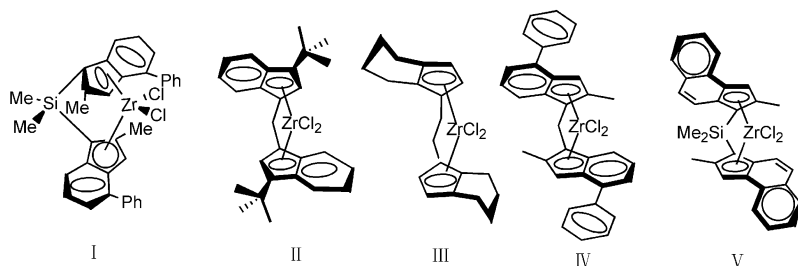


图1 茂金属催化剂化学结构

Figure 1 Chemical structure of metallocene catalysts

催化剂制备的共聚产物中观测到长 α -烯烃序列,证明带支链的单体 4M1P 有助于高等规位点的形成。在研究乙烯与 4M1P 共聚基础上,2011 年,Losio 等^[23]采用 1Ⅲ 催化剂对丙烯/4M1P 共聚反应进行了研究,对共聚物微观结构进行详细分析。结果表明,4M1P/丙烯的加入料比为 6.0 时,共聚物中 4M1P 的含量达到 67.21%,通过二维异核(^1H - ^{13}C)相关谱图对该共聚物进行表征,首次对 4M1P 共聚物的结构进行完整的描述。同年,Stagnaro 等^[24]采用 1Ⅲ 和 1Ⅳ 两种锆系催化剂对乙烯/4M1P 共聚进行了评价,主要考察了催化剂对共聚物链结构的影响。结果表明,随着 4M1P 加入量的增加,共聚物中 4M1P 三元序列急剧增加,最大可达 81.33%,而乙烯三元序列含量从 97.25%降至 0.96%。增加催化剂的等规选择性可促进 4M1P 的插入,但是由于锆金属催化剂空间位阻较低,形成 α -烯烃序列较短。2015 年 Sacchi 等^[25]采用 1Ⅱ、1Ⅲ 和 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{ZrCl}_2$ (结构见图 1V) 三种不同等规选择性茂金属催化剂进行丙烯/4M1P 共聚试验,考察催化剂等规选择性对共聚物单体序列分布的影响。结果表明,与乙烯/4M1P 共聚实验得到高等规选择性可促进 4M1P 插入从而得到长 4M1P 均聚序列结论不同的是,低等规选择性催化剂 1Ⅲ 和 1V 由于具有轻微的对映选择性所制得的共聚物也包含长的共聚物均聚序列,这一发现为制备大规模无规丙烯共聚物开辟了全新的方式。

茂金属是一类优良的聚烯烃催化剂,但它需要的助催化剂 MAO 量很大,且稳定性及配体可修饰性较差。2001 年,Xu 等^[25]采用三种单茂配合物(CpA)催化剂(结构见图 2Ⅰ-Ⅲ)进行乙烯/4M1P 共聚反应的研究,考察了催化剂结构对共聚物结构的影响。结果表明, CpA 催化剂具有开放的活性部位,可促进 4M1P 插入到聚乙烯链中,且催化剂具有较高的活性,共聚物相对分子质量较高。对共聚产物进行 ^{13}C NMR 谱图表征和 GPC 测试,结果发现,聚合物的聚合活性、立构规整度、相对分子质量和微观结构与催化剂配体的取代基结构和 CpA 络合物的金属原子种类密切相关。三种 CpA 催化剂中,2Ⅰ 共聚产物有显著的 4M1P 有序规整排列,但没有连续的 4M1P 序列;2Ⅱ 共聚结果与 2Ⅰ 的相反,共聚产物中具有连续的 4M1P 序列,没有明显的 4M1P 有序规整排列;而 2Ⅲ 共聚产物微观结构与 2Ⅰ 和 2Ⅱ 催化剂催化乙烯和 4M1P 共聚的产物的微观结构完全不同,2Ⅲ 共聚产物既不含 4M1P 有序规整排列,也不含连续 4M1P 序列。

2009 年,Kakinuki 等^[26]采用两种 CpA 催化剂(结构见图 2Ⅳ、Ⅴ)进行乙烯/4M1P 共聚实验,考察了影响单体反应活性的因素。结果表明,催化剂 2Ⅳ 和 2Ⅴ 具有很高催化活性可达 $1 \times 10^5 \text{ kg pol}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$,制得的共聚物具有很高的相对分子质量,而且是单峰分布。2012 年,Descour 等^[27]采用 CpA 催化剂(结构见图 2Ⅵ)进行 1-戊烯/4M1P 共聚反应的研究,结果表明,1-戊烯会发生 2,1-错插,俘获催化剂进入休眠状态,加入少量的乙烯会重新激活休眠的催化剂。随着 1-戊烯含量的增加,共聚物的产率和相对分子质量均下降。

与早期使用的 Ziegler-Natta 催化剂相比,茂金属催化剂具有单一的活性中心,能够更好地分散共聚单体,且不会发生单体连排现象,因此可以得到单体分布很均匀的 4M1P 无规共聚物,由于无规性的增加,使聚合物的结晶度得到较大的降低,聚合物透明度上升;而且茂金属催化剂具有更高的催化活性。但茂金属催化剂制备的聚烯烃也具有加工性能差的缺点,这是由于茂金属催化剂活性高、单活性中心的特

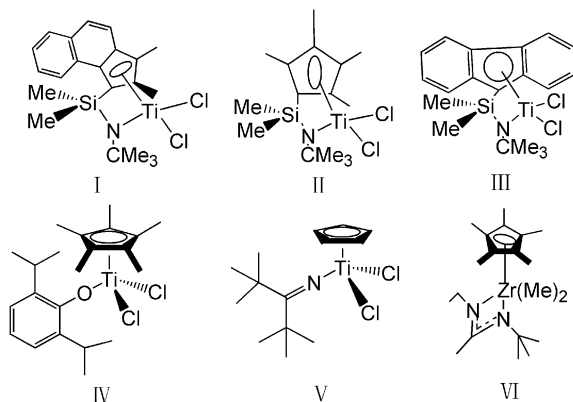


图 2 单茂金属 CpA 催化剂的化学结构

Figure 2 Chemical structure of half-metallocene CpA catalysts

点,使得聚合物分子质量分布窄,因而聚合物的加工难,这很大程度上增加了茂金属催化无规共聚 PP 制品进行生产加工的难度,而且制备的聚合物容易对管线及反应釜造成堵塞,从而不能进行连续的反应生产,这就阻碍了其工业化的生产应用。

3 过渡金属催化剂

烯烃聚合用过渡金属催化剂研究最多、最成熟的为 α -二亚胺催化剂,该催化剂具有亲电性较高的阳离子型金属中心和较大空间位阻效应的二胺配体,高亲电性的金属中心使得烯烃单体很容易插入,加快链的增长;较大位阻效应的配体结构可有效降低链转移的发生^[28]。2012 年,Leone 等^[29]采用 α -二亚胺镍催化剂(结构见图 3)进行乙烯和 4M1P 共聚反应的研究,共聚单体按一定顺序加入后合成了一种二嵌段共聚物。实验发现, α -二亚胺镍催化剂作为一种活性聚合催化剂,反应在进行 30min 后催化剂仍然具有很高的反应活性,且共聚产物的相对分子质量分布很窄($M_w/M_n=1.29$)。在此基础上,作者进行了更进一步的研究,在反应进行 10min 时,往反应体系内加入第三聚合单体 1-己烯,制备了一种二嵌段共聚物,共聚路线如图 4 所示。

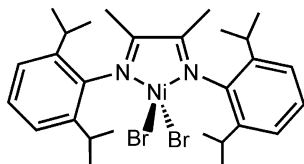
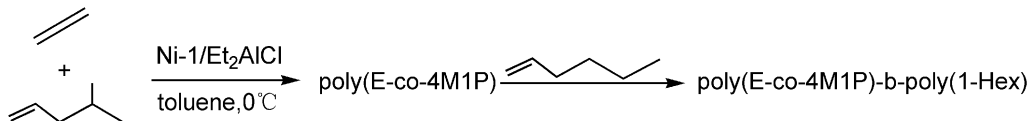
图 3 α -二亚胺催化剂的化学结构Figure 3 Chemical structure of α -diimine Ni(II) catalyst

图 4 二嵌段共聚物合成路线

Figure 4 Synthesis route of two block copolymer

2014 年,Losio 等^[30]采用相同结构的 α -二亚胺镍催化剂研究了乙烯和 4M1P 共聚反应,主要考察了链行走催化剂对共聚物结构的影响。结果表明,20℃、4M1P 加入量为 3.17mol/L 时,共聚物中 4M1P 插入量达到 36.73%,随着 4M1P 加入量的增加,聚合物的玻璃转变温度也随之增加。当温度降至 0℃时,

共聚物的产率和相对分子质量明显降低。采用 ^{13}C NMR 及二维核磁对共聚产物进行表征,并对共聚物的微观结构和链行走机理进行了探讨(如图 5 所示): α -二亚胺镍催化剂作为链行走催化剂,催化剂形成的活性中心在聚合过程中会沿着聚合物链随意“走动”,而 4M1P 插入到催化剂活性中心主要进行 1,2-插入和 2,1-插入,4M1P 发生 2,1-插入的数量比 1,2-插入多,2,1-插入主要生成直链,在发生 2,1-插入后,链行走进行重排的速度大于连续的单体插入速度。通过二维核磁对共聚物的微观结构进行了详细的研究后发现,共聚物的支链结构共有 8 种,其中主要结构为 2-甲基-己基、2-甲基-戊基、2-甲基-丁基和 2,4-二甲基-戊基 4 种。同时,作者也考察了单体结构对聚合物结构的影响,由实验结果可知,随着共聚单体的加入,聚合物中甲基支链逐渐增加,乙基支链逐渐减少。因此,共聚单体的加入不但增加聚合物支链的数量,而且影响支链的分布和类型。作者还对助催化剂的选择进行了探索,证明助催化剂采用 MAO 或者 Et_2AlCl 对共聚物的支链分布、转移没有明显的差异。

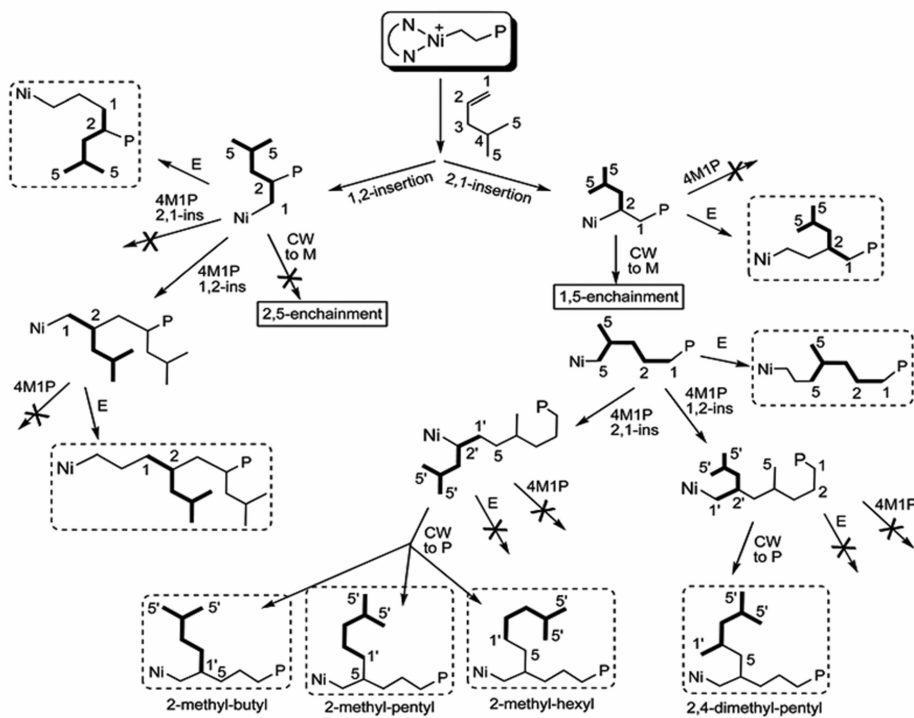


图 5 乙烯/4M1P 共聚链行走机理

Figure 5 The chain walking mechanism of ethylene/4M1P copolymerization

除 α -二亚胺催化剂外,金属钛易与含氧、氮原子的非环戊二烯配体作用形成稳定的钛配合物,而且钛中心的催化活性较高,所以常应用在非茂金属催化剂中。2014 年,Leone 等^[31]采用 Ti(IV) 二异丙氧基催化剂(结构见图 6)对乙烯/4M1P 共聚反应进行了较系统的评价,实验结果表明,随着 4M1P 加入量的增加,共聚物中 4M1P 含量逐渐增长,熔融温度和熔融焓均降低。而在固定加入量的情况下,增加反应时间,共聚物中 4M1P 含量几乎不变,而熔融温度和熔融焓略有降低。

到目前为止,过渡金属催化剂对于烯烃聚合方面的研究大多只停留在实验室阶段,几种有限的配体是它的主要研究对象,通过改变不同配体上的取代基来研究催化剂的活性及对聚合物组成、结构及部分性质的影响。除了以上三类催化剂以外,其它催化剂的研发工作也从未停止,如 2004 年,Levi 等^[32]合成一种非茂金属限制几何构型催化剂(结构见图 7),并对 4M1P 的共聚反应进行了研究,同时与单茂金属催化剂进行了对比。结果发现,这种非茂金属限制几何构型催化剂的活性远远大于单茂金属催化剂,针对 4M1P/1-辛烯共聚反应,催化活性是茂金属催化剂的 51 倍。

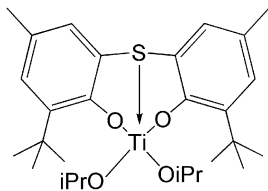


图 6 钛金属催化剂的化学结构

Figure 6 Chemical structure of titanium catalyst

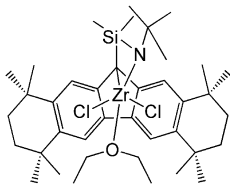


图 7 非茂金属限制几何构型催化剂的化学结构

Figure 7 Chemical structure of constrained geometry catalyst

4 结论及展望

目前,在聚烯烃领域中传统 Ziegler-Natta 催化剂经过 4 代改进后,生产产品不断改进,性能不断提高,工艺流程进一步简化,特别是在制备高等规度聚烯烃、高熔点聚烯烃等产品方面,茂金属催化剂更是难以替代。 α -二亚胺催化剂易合成,产率高,成本低,可以生产多种聚烯烃产品。尽管这些催化剂在 4M1P 共聚物的合成过程中遇到了很多技术问题,但毕竟是一种 α -烯烃,从化学反应机理的角度来讲是能够实现的,相信在不久的将来,适用于 4M1P 共聚物合成的催化剂一定会被开发出来,Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂及 α -二亚胺催化剂将一起推动 4M1P 共聚物产业化的实现,在开发多种高性能聚烯烃新材料的同时,也会带动聚丙烯产业链向下游的延伸。

参考文献:

- [1] 陶海俊, 张军, 王晓琳. 化工进展, 2006, 25(3): 275~280.
- [2] 秦旭东, 王燕, 宋洪强, 李正西. 精细化工原料及中间体, 2007, 5: 39~41.
- [3] 陈征, 杨浩, 乔聪震. 化学研究, 2012, 23(3): 95~101.
- [4] Gao HY, Pan J, Guo LH, Xiao DG, Wu Q. Polymer, 2011, 52(1): 130~137.
- [5] Rastogi S, Vega JF, Ruth NJL, Terry AE. Polymer, 2006, 47(15): 5555~5565.
- [6] Lee KH, Givens S, Chase DB, Rabolt JF. Polymer, 2006, 47(23): 8013~8018.
- [7] Shin SC, Kim J, Yoon MK, Oh IJ, Choi JS. Int J Pharm, 2002, 235(1): 131~137.
- [8] 田中宏和, 植草贵行, 冈本胜彦, 田茂克正. 日本, CN103987779A. 2012.
- [9] 植草贵行, 冈本胜彦, 田茂克正. 日本, CN102597027A. 2010.
- [10] 吴建民, 孙启文, 张宗森, 庞利峰. 天然气化工(C₁ 化学与化工), 2014, 39(2): 20~24.
- [11] Kissin YV, Goldfarb YY, Krentsel BA, Uyliem H. Eru Polym J, 1972, 8(3): 487~499.
- [12] Bakayutov NG, Kissin YV, Vavilov II, Arkhipova ZV, Yerofeyev BV. Polym Sci USSR, 1975, 17(10): 2493~2499.
- [13] Kimura K, Yuasa S, Maru Y. Polymer, 1984, 25(4): 441~446.
- [14] Altomare A, Solaro R, Ciardelli F. J Organomet Chem, 1991(1), 417: 29~39.
- [15] Mizuno A, Yoshitake J, Muranakat T, Kitani H, Kashiawa N. Polymer, 1992, 33(2): 259~263.
- [16] 陈永康. 合成树脂及塑料, 1992, 1: 13~17.
- [17] Mauler RS, Galland GB, Scipioni RB, Quijida R. Polym Bull, 1996, 37(4): 469~474.
- [18] Simanke AG, Galland GB, Neto RB, Quijada R, Mauler RS. J Appl Polym Sci, 1999, 74(5): 1194~1200.
- [19] Stehling UM, Stein KM, Fischer D, Waymouth RM. Macromolecules, 1999, 32(1): 14~20.

- [20] Koval'chuk AA, Klyamkina AN, Aladyshev AM, Nedorezova PM, Antipov EM. Polym Bull, 2006, 56(2/3): 145~153.
- [21] Losio S, Tritto I, Zannoni G, Sacchi MC. Macromolecules, 2006, 39(26): 8920~8927.
- [22] Losio S, Stagnaro P, Motta T, Sacchi MC. Macromolecules, 2008, 41(4): 1104~1111.
- [23] Losio S, Forlini F, Boccia AC, Sacchi MC. Macromolecules, 2011, 44(9): 3276~3286.
- [24] Stagnaro P, Boragno L, Losio S, Canetti M, Alfonso GC, Galimberti M, Piemontesi F, Sacchi MC. Macromolecules, 2011, 44(10): 3712~3722.
- [25] Sacchi MC, Losio S, Fantauzzi L, Stagnaro P, Utzeri R, Galimberti M. Polym Chem, 2015, 53(22): 2575~2585.
- [26] Xu G, Cheng D. Macromolecules, 2001, 34(7): 2040~2047.
- [27] Kakinuki K, Fujiki M, Nomura K. Macromolecules, 2009, 42(13): 4585~4595.
- [28] Descour C, Meijer-Vissers T, Macko T, Parkinson M, Cavallo D, Drongelen M, Hubner G, Goossens H, Duchateau R. Polymer, 2012, 53(15): 3096~3106.
- [29] 宫喜艳. 超支化聚烯烃新材料的制备与性能研究. 大庆: 东北石油大学硕士学位论文, 2013.
- [30] Leone G, Losio S, Piovani D, Sommazzi A, Ricci G. Polym Chem, 2012, 3(8): 1987~1990.
- [31] Losio S, Leone G, Bertini F, Ricci G, Sacchi MC, Boccia AC. Polym Chem, 2014, 5(6): 2065~2075.
- [32] Leone G, Mauri M, Losio S, Bertini F, Ricci G, Porri L. Polym Chem, 2014, 5(10): 3412~3423.
- [33] Irwin LJ, Reibenspies JH, Miller SA. J Am Chem Soc, 2004, 126(51): 16716~16717.

Research Progress Catalysts for the Copolymerization of 4-Methyl-1-pentene and Olefins

WANG Jun, LIU Lian-peng, LI Cui-qin*, SHI Wei-guang

(Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: 4-Methyl-1-pentene (4M1P), which main purpose is to prepare homopolymers and copolymers, is an important branched chain α -olefin. Although majority 4M1P copolymers have not to be industrialized, the copolymers with excellent mechanical and optical properties have become a hot research topic on the field of foreign polyolefins as a new type synthetic resin. In this paper, the research and development status of copolymerization catalysts including Ziegler-Natta catalysts, metallocene catalysts and transition metal catalyst for copolymerization of 4M1P and olefin has been reviewed. The influence of catalyst structure on the molecular structure of the copolymers was summarized emphatically. And the α -Diimine Nickel Catalyst catalytic mechanism of typical 4M1P copolymerization was also briefly introduced, as well as prospects for further work in this field. This paper provided theoretical support for developing of high-end polyolefin new material.

Key words: 4-Methyl-1-pentene; Olefin copolymerization; Functional polyolefin; Catalyst