

具有特定拓扑结构的聚烯烃高分子的合成

黄华华, 董金勇^{*}

(中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要: 具有特定拓扑结构的聚合物合成一直是高分子合成化学领域的一个重要研究内容, 设计和合成具有特定拓扑结构的聚烯烃高分子更是进一步发掘聚烯烃这一量大面广的通用高分子材料的性能、开拓其新的应用领域的重要手段。在催化剂和聚合方法的研究取得重要进展的基础上, 近年来国际上在合成不同拓扑结构(包括嵌段、接枝、梳型和星型)的聚烯烃高分子研究方面发展也较快, 所合成的部分高分子亦显示出独特的功能性。本文首先综述不同拓扑结构聚烯烃高分子合成的研究现状, 然后结合近期化学所在此领域的研究进展, 提出独特的以苯乙烯封端反应性聚烯烃为模块构建拓扑结构聚烯烃的新思路。

关键词: 烯烃配位聚合; 链转移反应; 聚烯烃; 拓扑结构

与无机物或小分子有机物相比, 高分子化合物独有的链结构赋予了其多重转变的特性, 其中, 高弹性就是基于高聚物特有的链段运动体现出来的可贵性能。而具有不同拓扑结构(如嵌段、接枝、梳型、星型等)的高分子更是为高分子材料提供了丰富多样的物理和化学性质。因此, 具有特定拓扑结构的高分子材料的设计与合成以及其结构与性能关系的研究是合成高分子领域始终一贯的热点课题。

聚烯烃材料(以聚乙烯和聚丙烯为主)是目前通用高分子材料中最大的品种。自 20 世纪 50 年代初期发现 Ziegler-Natta 催化剂以来, 在不断更新的烯烃配位聚合催化剂和逐步改进的聚合技术推动下, 烯烃配位聚合在聚合活性、共聚单体的选择和分布, 以及立构规整性的控制等方面获得飞速的发展, 产生了一系列性能优良的聚烯烃产品^[1~5]。如今, 为了进一步改善聚烯烃原有的性能, 满足不同或更高端应用领域的要求, 聚烯烃的高性能化和功能化成为了聚烯烃发展的最重要的方向。以烯烃配位聚合为基础, 糅合各种聚合技术, 从而设计和合成出具有特定拓扑结构或复杂结构的聚烯烃高分子, 以其作为基体树脂, 得到高附加值的聚烯烃材料, 是实现聚烯烃高性能/功能化的重要途径。

目前, 基于烯烃配位聚合反应, 具有特定拓扑结构的聚烯烃材料的合成已经取得了重大的进展, 少数在工业上还获得应用。最典型且已被广泛应用的、具有特定拓扑结构的聚烯烃材料是功能化的嵌段或接枝聚烯烃共聚物。聚烯烃分子链主要由 C、H 两种原子构成, 为非极性链, 再加上聚烯烃半结晶性的特点使其表面能极低, 导致聚烯烃树脂在与其它大多数聚合物或无机材料共混或复合时很难实现界面间的有效粘接和相容, 难以保障共混物或复合材料的性能。非极性本身也限制了聚烯烃树脂在染色、印刷和粘接等领域的应用。通过后改性或聚合方法, 将极性聚合物链段以嵌段或接枝方式引入聚烯烃基体中, 合成功能化的聚烯烃共聚物。这些聚烯烃共聚物在保持聚烯烃本身优良性能的基础上, 赋予了聚烯烃极性, 使其粘合性、染色性、润湿性及与其它聚合物间的相容性得到显著的改善。功能化聚烯烃共聚物已经用作聚烯烃树脂与其它材料(无机物或聚合物)共混的相容剂、胶粘剂、偶联剂, 也作为医药分散剂、生物分离膜材料、金属离子吸收剂等, 广泛应用于各种领域^[6~10]。

另一种在聚烯烃产品中已占有一席之地、具有特定拓扑结构的聚烯烃材料是长链支化聚丙烯(LCBPP)。由于长链支化结构的存在增加了链缠结, LCBPP 具有较高的熔体强度, 在熔融拉伸时存在应变硬化现象, 加工温度范围较宽, 可用于热成型、挤出发泡、涂覆、吹塑等方面。目前, 众多的研究课题组和公司(包括 Himont、Borealis、Exxon 等)仍在为 LCBPP 这一具有复杂结构的高分子材料的精确合成, 以及结构分析与分析手段的建立进行更深入的研究^[11~14]。

收稿: 2011-08-23; 修回: 2011-09-01;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20734002);

作者简介: 黄华华, 女, 中国科学院化学研究所博士研究生, 研究方向为聚烯烃高分子化学, E-mail: huahua@iccas.ac.cn;

^{*}通讯联系人: E-mail: jydong@iccas.ac.cn

具有特定拓扑结构的高分子化合物的应用价值还来源于其自组装的能力。由于其分子内共价键连接的两个或多个链段间的热力学不相容性,具有特定拓扑结构的高分子材料在一定条件下发生微相分离,自发地组装成各种形貌的聚集体,这些聚集体常会产生一些独特的力学、电学、磁学、或光学等特性。最近 Dow 公司制备的一种新的聚烯烃嵌段共聚物由于在熔融状态下能够自组装形成有序介孔结构,从而获得具有光子带隙的透明薄膜,这种材料被称为光子聚烯烃,是具有特定拓扑结构的聚烯烃材料在高端领域应用的一种代表材料^[19]。可是,聚烯烃在自组装方面的研究起步较晚,这主要受限于具有特定拓扑结构的聚烯烃高分子的精确可控的合成。

由此可看出,设计和合成具有特定拓扑结构的聚烯烃高分子是发掘聚烯烃材料的独特性能,开拓聚烯烃材料新的应用领域的前提。本文将首先综述不同拓扑结构(包括嵌段、接枝、梳型和星型)的聚烯烃的合成方法,然后介绍最近化学所在此研究领域的一些进展。

1 聚烯烃嵌段共聚物的合成

目前,基于烯烃配位聚合技术制备聚烯烃嵌段共聚物的方法主要分为三种:(1)活性配位聚合反应,通常采用顺序加料的方式;(2)配位链转移聚合反应(Coordinative Chain Transfer Polymerization, CCTP),是一种新兴的合成聚乙烯基嵌段共聚物的方法;(3)“反应性聚烯烃中间体”法,即首先通过烯烃配位聚合中的链转移反应合成链端反应性聚烯烃,再选择性地在链端反应性基团上进行适当的化学修饰,将反应性聚烯烃转化为其它活性聚合的大分子引发剂,用于引发极性单体的聚合,从而合成聚烯烃基嵌段共聚物。该方法步骤虽略有繁琐,但由于结合了其它聚合技术,这就突破烯烃配位聚合反应的一些特有局限,为制备各种功能化的聚烯烃嵌段共聚物提供了最有效的途径。

1.1 活性配位聚合反应

尽管 Doi 研究小组^[16]早在 1979 年就报道钒催化体系 $V(acac)_2/Et_2AlCl$ 在聚合温度低于 $-65^\circ C$ 时可实现丙烯的活性聚合,得到分子量分布非常窄($PDI=1.05\sim 1.20$)的间规聚丙烯(*sPP*),但由于大多数过渡金属催化剂在催化烯烃聚合中都难以避免地存在各种链转移反应,活性配位聚合的研究在很长一段时间都处于低谷。直到上世纪 90 年代,基于对配位聚合机理更深入的理解,使得对配位聚合催化剂的理性设计和合成成为可能,活性配位聚合才进入了一个蓬勃发展的时期,Coates 已对近年来活性配位聚合催化剂的发展及其在合成聚烯烃嵌段共聚物方面的应用进行了综述^[17~18]。

目前,大量活性配位聚合催化剂多是在催化乙烯^[19~27]或高级 α -烯烃^[28~35]聚合中表现出活性聚合的特性,而能实现丙烯活性聚合的催化剂仍属凤毛麟角。图 1 列出丙烯活性聚合催化剂,利用这些催化剂在一定聚合条件下可制备出一系列聚丙烯基嵌段共聚物,如表 1 所示。其中,等规聚丙烯(*iPP*)基嵌段共聚物和立体异构嵌段聚丙烯是附加值最高和应用前景最广的材料。

1.1.1 利用活性配位聚合反应合成等规聚丙烯基嵌段共聚物 通过活性配位聚合反应制备间规聚丙烯基嵌段共聚物早见报道^[36,47,48],但直到 2003 年,Busico 等^[40,49]才首次开发出可实现等规聚丙烯基嵌段共聚物制备的准活性聚合(quasi-living)的催化体系。他们利用 C_2 -对称锆催化剂(**3a**和**3b**,图 1),以 $[HM_e_2N(C_6H_5)] [B(C_6F_5)_4]$ 为助催化剂,同时为了抑制向烷基铝的链转移反应,使用三异丁基铝和 2,6-二叔丁基酚以 1:1 摩尔比反应的生成物代替三异丁基铝作除杂剂,在 $25^\circ C$ 进行丙烯聚合。研究发现,在聚合时间 3min 内,所得聚丙烯的分子量分布较窄($PDI\leq 1.5$);而聚合 1h 后,可检测到含量很低(0.4mol%)的由 β -氢消除所形成的链端亚乙烯基结构。他们利用这种准活性聚合的催化体系,控制聚合时间以及顺序加料,最终制得分子量分布为 1.3 的 *iPP-b*-PE 嵌段共聚物,且该共聚物同时具有 *iPP* 和 PE 嵌段的高结晶性;*iPP* 嵌段的熔点为 $152^\circ C$ ($\Delta H_m=62J/g$),而 PE 嵌段的为 $126^\circ C$ ($\Delta H_m=65J/g$)。

1995 年以来,由三井化学的 Fujita 及其同事开发出一系列以双水杨醛亚胺为配体的高活性 IVB 族催化剂(即 FI 催化剂),能有效催化乙烯和 α -烯烃的均聚及其共聚。他们还发现,含氟水杨醛亚胺钛配合物由于氟取代基与聚烯烃增长链上的 β -氢具有强烈的静电作用而抑制了聚合物链的 β -氢消除,从而实现乙烯和丙烯活性聚合,生成单分散性 PE 和 *sPP*,并制备了一批基于 PE 或 *sPP* 的嵌段共聚物^[50~52]。然而,2004 年,Coates 等^[53]系统地研究水杨醛亚胺配体上的取代基对丙烯聚合立体构型的影响,发现 R^3 位上为大苯环的 FI 催化剂(**5a-5c**)催化所得的聚丙烯具有全同立体构型,但等规度较低($[mmmm]=0.46\sim 0.53$)。最近他们设计和合成 R^3 位上为环己基的 FI 催化剂(**5d**)^[41],获得等规度较高($[mmmm]=0.73$, $T_m=116.8^\circ C$)的单分

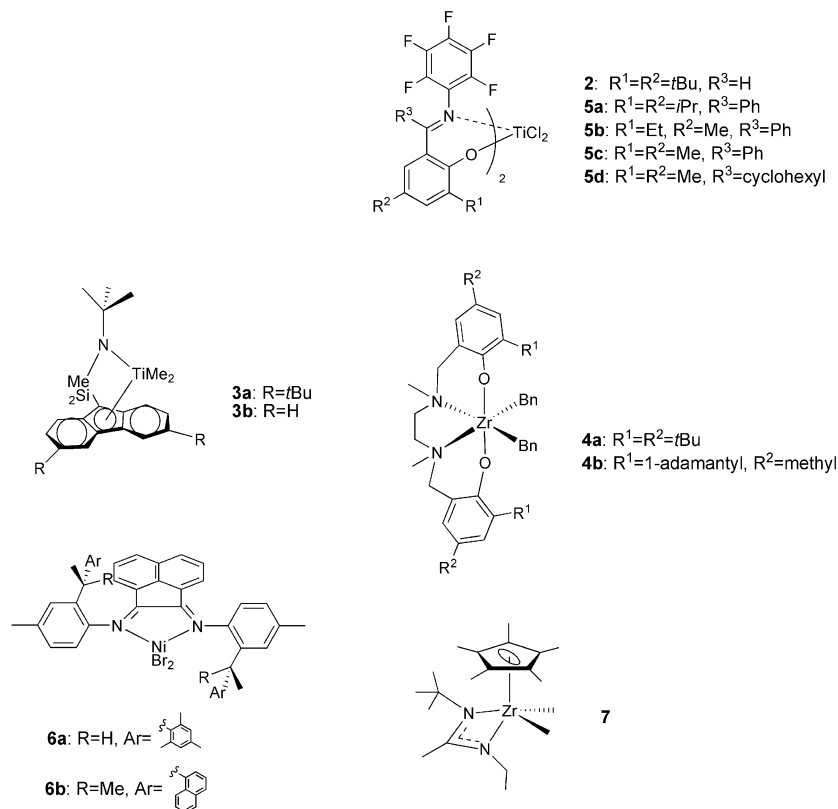


图 1 丙烯炔活性配位聚合催化剂

Figure 1 Catalysts for living polymerization of propylene

表 1 聚丙烯基嵌段共聚物种类及制备条件

Table 1 Types of PP block copolymers and their respective preparation conditions

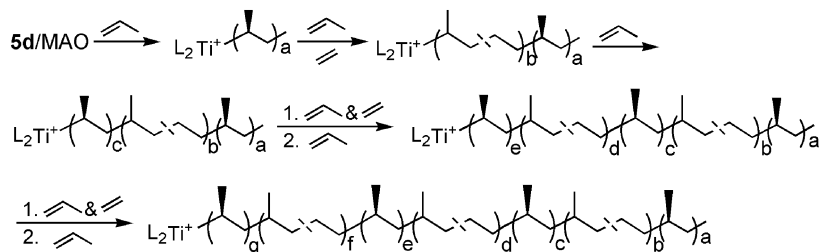
	嵌段共聚物	催化剂体系	聚合条件	参考文献
1	sPP- <i>b</i> -poly(E-co-P)	1/ $Al(C_2H_5)_2Cl$	甲苯, -70 或 $-60^\circ C$	[36]
2	sPP- <i>b</i> -poly(E-co-P) sPP- <i>b</i> -poly(P-co-HD)	2/ MAO	甲苯, $0^\circ C$	[37, 38]
3	sPP- <i>b</i> -poly(P-co-NB)	3a/ dM MAO	甲苯, $-20 \rightarrow 25^\circ C$	[39]
4	iPP- <i>b</i> -PE	4b/ B/ 烷基铝除杂	$25^\circ C$	[40]
5	iPP- <i>b</i> -PEP- <i>b</i> -iPP	5/ MAO	甲苯, $0^\circ C$	[41]
6	sPP- <i>b</i> -aPP	3b/ dMMAO	庚烷 $\rightarrow$ 氯苯, $0^\circ C$	[42]
7	sPP- <i>b</i> -aPP- <i>b</i> -sPP	3a/ dM MAO	庚烷, $0^\circ C$ 1 0 $\rightarrow$ 0 2 $\rightarrow$ 1 0 atm	[43]
8	iPP- <i>b</i> -riPP- <i>b</i> -iPP	6/ MAO	甲苯, $-60 \rightarrow 0 \rightarrow 60^\circ C$	[44, 45]
9	aPP- <i>b</i> -iPP- <i>b</i> -aPP- <i>b</i> -iPP	7/ B	$-10^\circ C$	[46]

sPP= 间规聚丙烯; aPP= 无规聚丙烯; iPP= 等规聚丙烯; PEP= 乙丙无规共聚物; P= 丙烯; E= 乙烯; HD= 1, 5-己二烯; NB= 降冰片烯; MAO= 甲基铝氧烷; dMMAO= 干燥改性甲基铝氧烷; B=[$PhNM_e_2H$] [$B(C_6F_5)_4$] 硼盐类助催化剂。

散性 iPP, 同时, 利用这种活性聚合的催化剂, 合成了新型的 iPP 链段与乙丙共聚物链段 (PEP) 交替的多嵌段共聚物, 如图 2 所示。

这些多嵌段共聚物的分子量分布均很窄 ($PDI=1.13 \sim 1.30$) 而分子量很高 ($M_n=1.02 \sim 2.35 \times 10^5$ g/mol)。所得的嵌段共聚物既具有 iPP 链段较高的熔点 ($T_m=94 \sim 115^\circ C$), 也含 PEP 低的玻璃化转变温度 ($T_g \approx -33^\circ C$)。

1.1.2 利用活性配位聚合反应合成立体异构嵌段聚丙烯 立体异构嵌段聚丙烯是指聚合物链上既含有

图 2 利用配位活性聚合合成含 *i*PP 和 PEP 嵌段的多嵌段共聚物Figure 2 Synthesis of *i*PP and PEP multi-segmental block copolymers

立构规整的丙烯序列,如 *s*PP 或 *i*PP 链段,又有无规聚丙烯(*a*PP)链段的聚丙烯材料,这种嵌段聚合物作为一种新型的热塑性弹性体材料备受关注。早在 1959 年, Natta 对由 $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ 催化剂所制得的 PP 进行分级研究,首次发现同时含有 *i*PP 和 *a*PP 链段的聚合物^[54]。但由于 Ziegler-Natta 催化剂本身的局限,这种聚合物的结构非常不明确,并且同大量均聚物共存。而现在,利用丙烯活性配位聚合,通过改变聚合条件或使用灵活的催化体系,可获得单分散、结构明确的立体异构嵌段聚丙烯。

限定几何构型的钛系催化剂(表 1, 催化剂 **3a**/**3b**)在丙烯聚合中立构规整性受溶剂极性和丙烯压力影响很大。Shiono 研究小组^[42, 43, 55]利用这种催化剂的这一特性,将该种催化剂与除去三甲基铝(TMA)的改性 MAO 结合,在丙烯活性聚合过程中,调节溶剂极性或丙烯压力,制得含有 *s*PP 和 *a*PP 链段的嵌段聚丙烯。

Coates 等^[44, 45, 56]合成一种含有大体积取代基团的 α -二亚胺合镍催化剂(表 1, 催化剂 **6a**/**6b**)。在很宽的聚合温度范围(−78 至 22 °C)内,这种催化剂都具有催化丙烯活性聚合的特征。同时,这种催化聚合体系中丙烯单体的区域选择性对聚合温度有很强的依赖性—室温(22 °C)下制得的聚合物是无定形的($T_g = -59.9^\circ\text{C}$)(由于聚合中同时存在丙烯 1, 2-和 3, 1-两种插入方式);而在低温(−78 °C)下聚合,可获得高等规的聚丙烯($T_m = 137.3^\circ\text{C}$)。因此,在催化剂 **6**/MAO 催化丙烯聚合中,通过简单地改变聚合温度,就可以制备出多种嵌段数不同的含有 *i*PP 和 *a*PP 链段的聚丙烯(见图 3)。力学性能测试结果表明,三嵌段和五嵌段聚合物具有良好的弹性性能,其中五嵌段聚丙烯的弹性更为优异,其断裂伸长率可高达 2,400%。

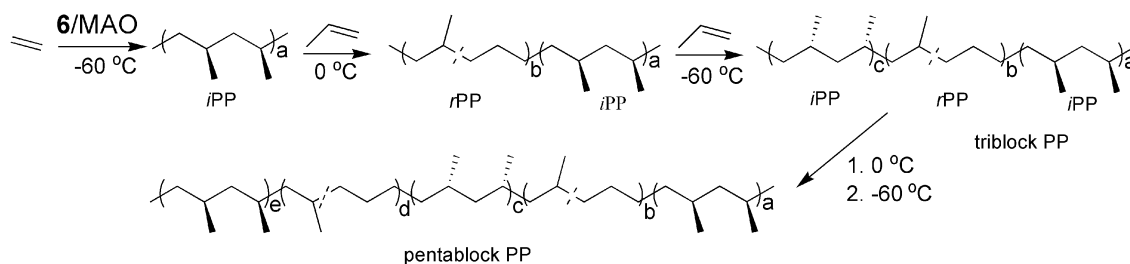


图 3 利用配位活性聚合合成立体异构嵌段聚丙烯

Figure 3 Synthesis of stereo-block PP copolymers

基于催化剂与助催化剂的各种比例不同而导致活性中心的变化, Sita 等开发出一种新型可调节聚(α -烯烃)的立构规整度的催化体系,实现了立体异构嵌段聚丙烯的制备^[33, 46, 57]。催化剂 **7** 与等摩尔量的硼烷 $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的催化体系可催化丙烯进行活性聚合,得到等规度为 0.71 的 *i*PP;而在 1/2 摩尔量的硼烷作用下,则生成单分散的完全无定形 *a*PP。这是由于加入硼烷助催化剂的量少于催化剂 **7**, 即 $[\text{Zr}]/[\text{B}] > 1.0$ 时,就会导致体系中存在未活化的双甲基取代的催化剂,能与活性中心进行快速甲基交换,形成新的活性中心和含有聚合物链的休眠种。如图 4,在聚合过程中,活性种和休眠种之间通过快速甲基交换发生可逆的双分子基团转移反应,即活性衰减基团转移配位聚合反应(Living Degenerative Group-Transfer Coordination Polymerization);同时休眠种存在异构化反应,且异构化速率大于甲基交换速率,造成活性中心空间位阻发生改变,从而影响丙烯单体的插入方向,综合的结果导致了聚丙烯链的立构规整性下降。

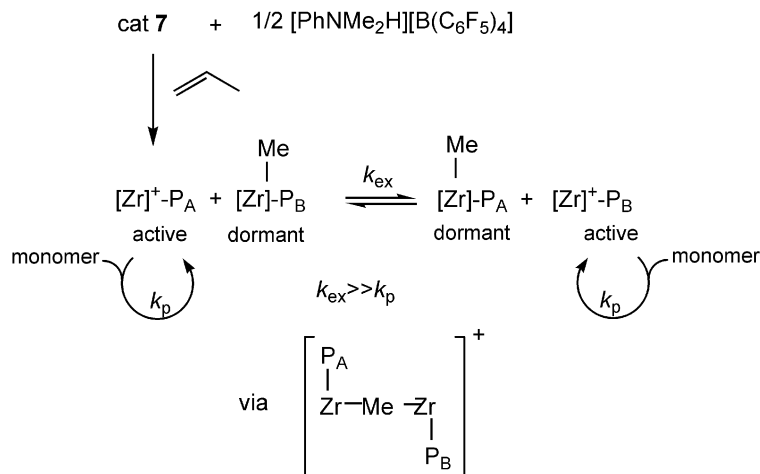


图 4 活性衰减基团转移配位聚合机理

Figure 4 Living degenerative group-transfer coordination polymerization mechanism

当 $[Zr]/[B] = 0.5$ 时,能发生异构化的休眠种比例最高,生成 *aPP* 链段。但一旦再加入 0.5 摩尔量的硼烷,所有休眠种被活化,衰减基团转移反应被抑制,在原有 *aPP* 链上进行丙烯的全同立构活性聚合,形成 *aPP-b-iPP* 的两嵌段聚合物。更巧妙的是,他们在此基础上,引入图 5 所示的锆配合物 **8**,将甲基不可逆地转移到部分活性种上,重新形成休眠种,即激活衰减基团转移反应。而去甲基化的配合物 **8** 由于空间位阻大不具有催化聚合能力,因此,聚合体系能保持原有的活性中心,同时,实现继续控制衰减基团转移反应激活或抑制,成功合成三嵌段和四嵌段聚合物(见图 5)。这些立体异构嵌段聚丙烯的分子量分布均为 1.19 ,而数均分子量控制在 15000 g/mol 左右。对所得的嵌段聚丙烯进行拉伸性能测试,发现三嵌段聚丙烯的断裂伸长率最高可达 1530% 。

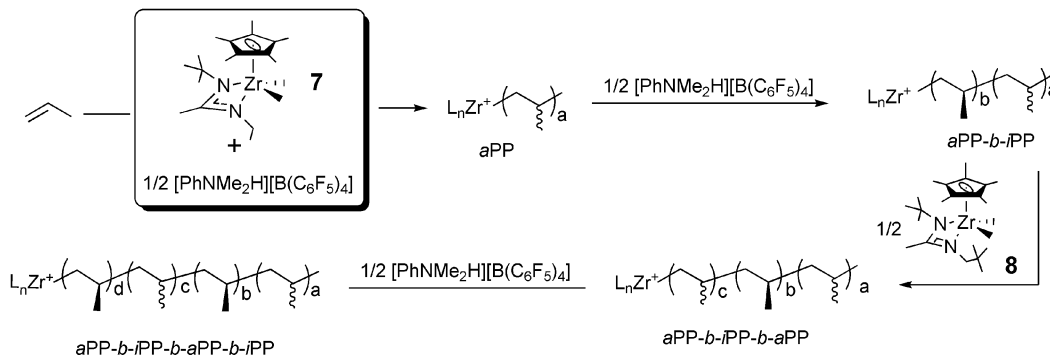


图 5 通过控制衰减基团转移反应制备立体异构嵌段聚丙烯

Figure 5 Synthesis of stereo-block PP using living degenerative group-transfer coordination polymerization

1.2 配位链转移聚合反应(CCTP)

活性配位聚合很大程度上实现了对聚烯烃结构的高度可控和组成成分的精确可调,但普通活性聚合由于一个催化活性中心只能生成一条聚合物链,导致催化剂利用率非常低,且只能采取间歇式聚合工艺,这从工业角度来看是十分低效,难以带来经济效益。2000 年以来发展的配位链转移聚合反应(Coordinative Chain Transfer Polymerization, CCTP)为解决活性配位聚合这一低效弊端点燃了希望之光。

配位链转移聚合反应(CCTP)^[58~60]是指在聚合过程中,增长链在过渡金属或镧系活性中心和主族金属(包括镁和铝)或锌化合物之间进行快速、可逆的链转移反应(见图 6),链转移速率远远大于链增长速率,即发生催化链增长反应(catalyzed chain growth, CCG),聚合物链如停留在主族金属或锌原子上,抑制了其它链终止反应如 β -氢、 β -甲基链转移的发生。因此, CCTP 不仅具有活性聚合的特征,还突破了活性聚合的“一个催化活性中心生成且仅生成一条聚合物链”的根本性局限。

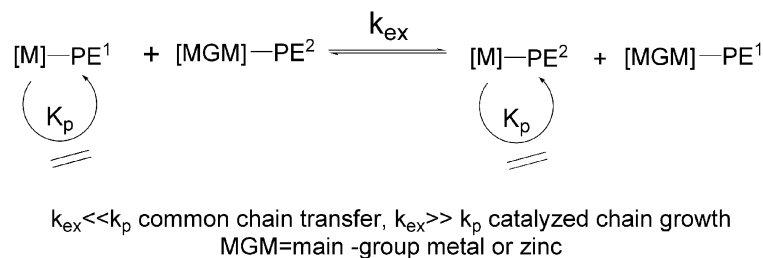


图 6 配位链转移聚合反应机理

Figure 6 Coordinative chain transfer polymerization mechanism

Mortreux 与 D'Agosto 研究小组都分别^[61~63]利用镧系催化剂 $[\text{Cp}^* \text{LnCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2]$ 与烷基镁(正丁基乙基镁或者正丁基辛基镁)组成 CCTP 聚合体系,催化乙烯聚合,将镁引入到单分散的聚乙烯链端,继而经适当化学修饰,获得链端功能化聚乙烯,再与开环聚合或可控/活性自由基聚合相结合,从而得到聚乙烯基嵌段共聚物。最近,中山大学祝方明课题组^[64]通过吡啶二亚胺铁(II)系配合物/ MAO/ZnEt_2 催化乙烯进行 CCTP 聚合后,原位将聚乙烯链上锌原子氧化水解为羟基,再经磺酰化和取代反应,制得叠氮基团封端的聚乙烯,然后利用点击偶联反应合成分子量分布窄($\text{PDI}=1.21$)的聚乙烯-聚环氧乙烷嵌段共聚物($\text{PE}-b\text{-PEO}$)。

以上报道利用 CCTP 所得聚乙烯的分子量都很小($M_n \leq 5000 \text{ g/mol}$),这是由于上述体系是在室温下进行的,聚合物链增长到一定程度就由于溶解度问题而析出,导致无法继续进行可逆链转移反应而终止。直到 2006 年, Dow 公司的 Arriola 等采用高温溶液聚合,运用 CCTP 机理实现高分子量和组成成分可调的嵌段共聚物的合成,才使 CCTP 特有的优势得以充分发挥。

Arriola 等^[65,66]基于 CCTP 理念,通过高通量催化剂筛选技术,寻找到如图 7 所示的两种催化剂。这两种催化剂对高级 α -烯烃的共聚能力截然不同,但同时能与二乙基锌(ZnEt_2)发生催化链增长反应。因此,通过 ZnEt_2 作为链穿梭剂(Chain Shuttling Agent),由催化剂 **a** 制得的聚乙烯“硬”链段与由催化剂 **b** 生成的乙烯-辛烯共聚物“软”链段可在两个催化活性中心之间来回转移,这种聚合技术被形象地称为链穿梭聚合反应(Chain Shuttling Polymerization)。他们在高温($> 120^\circ\text{C}$)下采取连续进料方式进行链穿梭聚合反应,得到分子量较高(M_w 可高达 $149,000 \text{ g/mol}$)的硬/软链段交替的乙烯/辛烯嵌段共聚物,而分子量分布为 2。与相同含量的乙烯/辛烯共聚物相比,由链穿梭聚合反应合成的乙烯/辛烯嵌段共聚物在保持较低的玻璃化转变温度的同时具有更高熔点,而在更高温度下仍有优异的弹性性能。更为重要的是,这种基于 CCTP 机理的聚合反应可获得相当高产量的聚合物,报道中每个催化剂可产生高达 820 条聚合物链,与普通活性聚合相比,为开发和生产高附加值的聚烯烃材料提供了更为经济方法。目前, Dow 公司已经将该产品推向市场,其商品名称为“INFUSE”。

随后, Dow 公司^[65,67]采用单一催化剂 **b** 与 ZnEt_2 组成 CCTP 聚合体系,使用两个反应器连续聚合方式合成两嵌段共聚物。如图 8 所示,先在第一个反应器中进行乙烯均聚,获得连接在活性中心或锌上的具有结晶性的高密度聚乙烯(HDPE),接着注入第二个反应器中继续催化乙烯和辛烯共聚,从而制得 HDPE-*b*-VLDPE(极低密度聚乙烯)两嵌段共聚物。这种聚合方法得到的嵌段共聚物的组成成分高度可调。正如前文所述,辛烯含量高的这种含有结晶性和无定形链段的两嵌段共聚物在熔融状态下能够自组装形成有序介孔,可制得透明薄膜并在可见光谱频率区呈现部分光子带隙。这种材料称为光子聚乙烯,是开发聚烯烃材料在更高端领域应用的一种代表材料。

最近,浙江大学王力课题组^[68]也使用二元催化剂 **c** 和 **d**(见图 9)与 ZnEt_2 组成 CCTP 聚合体系催化单一乙烯单体,得到多嵌段聚合物。基于催化剂 **c** 的“链行走”机理生成高支化聚乙烯链段,而由催化剂 **d** 得到线性聚乙烯链段,通过链穿梭剂 ZnEt_2 ,实现多嵌段聚乙烯的制备。

目前,利用 CCTP 获得单分散聚丙烯或聚丙烯基嵌段共聚物的报道非常少见^[69]。显然,既适宜高温溶液聚合、又具有催化链增长特点的丙烯聚合催化剂的筛选是造成这一困境的关键因素。鉴于目前对适合 CCTP 的催化体系的筛选尚无确定理论依据的事实,在今后相当长的一段时间内,这种筛选还只能依

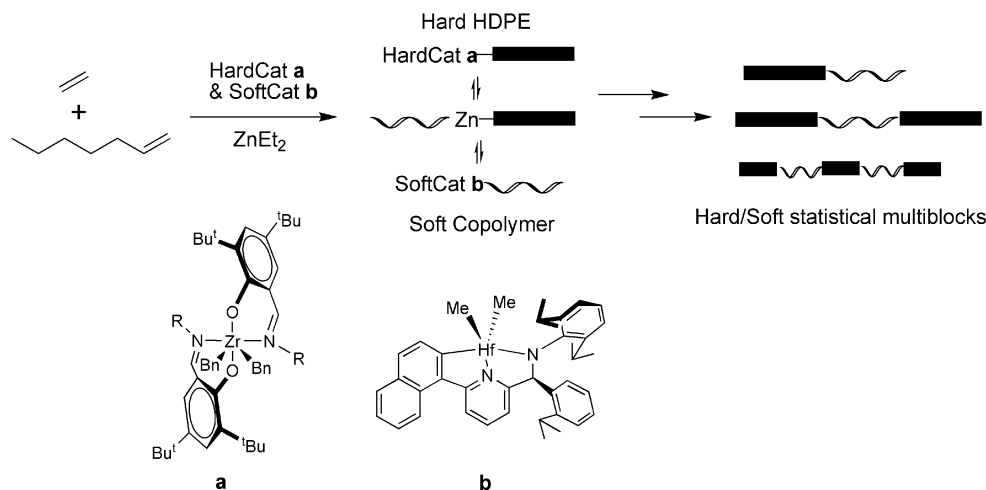


图 7 通过链穿梭聚合反应合成硬/软链段交替的乙烯/辛烯嵌段共聚物

Figure 7 Chain-shuttling polymerization synthesis of hard-soft alternating ethylene/1-octene multi-block copolymers

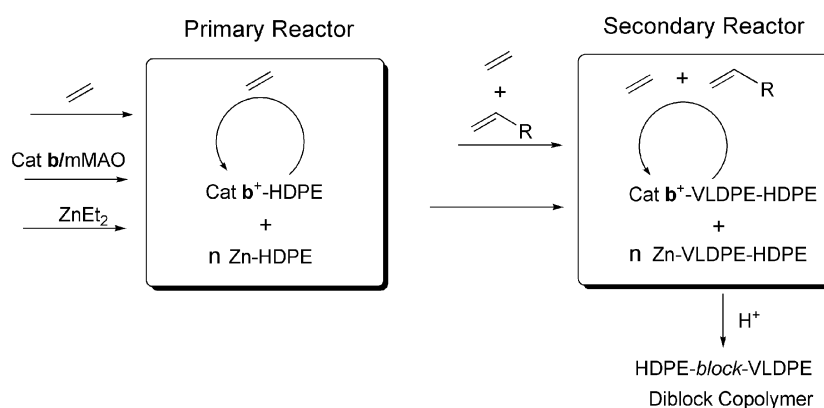
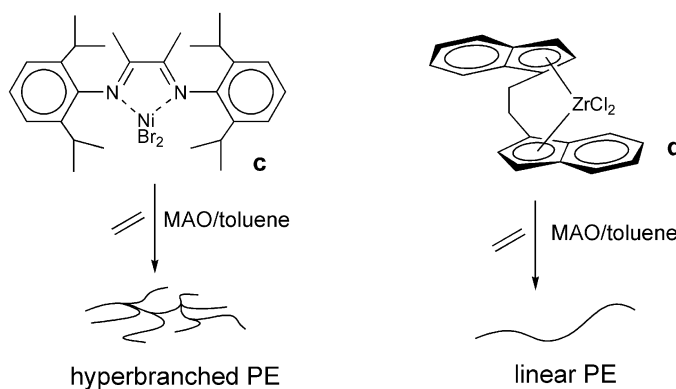
图 8 通过连续 CCTP 聚合反应合成 HDPE-*b*-VLDPE 二嵌段共聚物Figure 8 Synthesis of HDPE-*b*-VLDPE via consecutive coordinative chain transfer polymerization

图 9 通过 CCTP 聚合制备多嵌段聚乙烯的催化剂

Figure 9 Catalysts for coordinative chain transfer polymerization of multi-block PE

靠对各种结构催化剂的不断尝试来实现。Dow 公司在高通量筛选催化剂方面积累了大量经验,并且在真正实现工业应用的高温溶液聚合技术这一领域独领风骚。因此,我们十分期待 Dow 公司完成利用 CCTP 反应实现结构明确聚丙烯树脂的合成这一意义重大的工作。

1.3 “反应性聚烯烃中间体”法

通过活性配位聚合或配位链转移聚合制备聚烯烃嵌段共聚物, 实现了嵌段的长度和数目以及共聚物的分子量、分子量分布等重要结构参数的高度可控, 但其不足之处很明显。普通过渡金属催化剂几乎无法忍耐任何极性单体, 即使弱亲电性的后过渡金属催化剂所能忍耐的极性单体也非常有限, 这就严重限制了功能化聚烯烃嵌段共聚物的种类。此外, 活性配位聚合在合成高等规的聚丙烯上还没有获得很好的突破, 利用以上两种方法制备等规聚丙烯基嵌段共聚物的例子仍非常少。

“反应性聚烯烃中间体”法是合成功能化聚烯烃嵌段共聚物最有效的方法, 单活性中心茂金属催化剂的发展更使这种方法得到了进一步的完善^[70~72]。利用茂金属催化剂催化的烯烃聚合过程中可控的链转移反应, 可以有效地将活性阴离子聚合或可控/活性自由基聚合的引发剂或其前体引入到聚烯烃末端, 同时所得到的聚烯烃立构规整性高度可控、分子量可调。其后, 利用活性阴离子聚合或可控/活性自由基聚合机理, 在聚烯烃链端进行各种极性单体的活性聚合反应, 通过控制聚合反应时间、单体浓度等参数, 可以控制极性聚合物链的长度, 从而实现功能化聚烯烃嵌段共聚物的可控合成。

反应性聚烯烃的链端高选择性以及此后的反应性基团向引发剂基团转化路径的简捷高效性, 是利用“反应性聚烯烃中间体”法高效制备嵌段共聚物的关键。目前见诸文献的聚烯烃链端反应性基团的种类很多, 包括杂原子基团(从缺电子或中性基团(包括硼烷^[73, 74]、硅烷^[75~79]、烷基铝^[80~82]和噻吩基团^[83])到富电子基团(如磷基^[84, 85]和氨基^[86])和非杂原子基团(如不饱和双键^[87~91]和苄基^[92, 93])。不过在聚烯烃嵌段共聚物的合成中常用到的反应性基团只有几种, 为不饱和双键、硼烷、羟基(多由烷基铝原位转化)和苄基。下面, 将对这四种链端反应性聚烯烃及其在嵌段共聚物中的应用进行介绍。

1.3.1 利用链端含不饱和双键的反应性聚烯烃合成聚烯烃嵌段共聚物 烯烃配位聚合反应中 β -氢或 β -甲基的链转移反应可形成不饱和端基结构, 如图 10 所示。通过设计催化剂结构和调节聚合条件, 使 β -氢或 β -甲基链转移反应成为聚合过程中最主要的链终止反应, 高选择性的制得链端含不饱和双键的反应性聚烯烃, 然后对这些不饱和双键进行功能化反应, 可以用于聚烯烃嵌段共聚物的进一步制备。

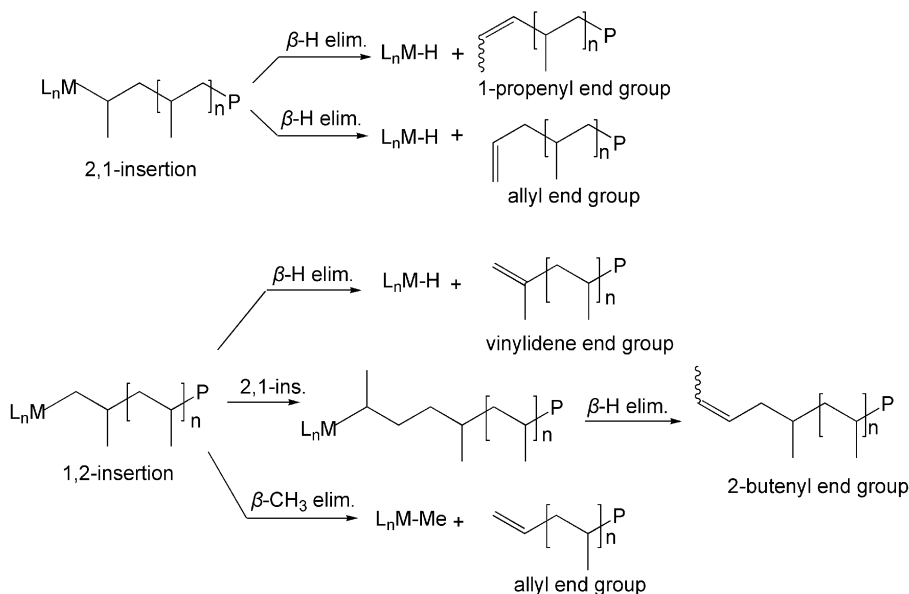


图 10 丙烯配位聚合中 β -氢和 β -甲基链转移反应的示意图

Figure 10 β -H and β -methyl chain transfer mechanisms in propylene coordination polymerization

早在 20 年前, Mülhaupt 和 Shiono 研究小组就对聚丙烯链端的不饱和双键进行化学改性, 并用来自合成功能化聚丙烯基嵌段共聚物。Mülhaupt^[94] 利用 Cp_2ZrCl_2/MAO 催化体系中 β -氢链转移反应合成亚乙烯基封端的无规聚丙烯, 链端亚乙烯基和硫代乙酸反应, 水解后转化为硫醇基。他们将具有硫醇端基的聚丙烯作为可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)的大分子链转移剂, 在苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯

(MMA) 的 RAFT 聚合中使用这种大分子链转移剂, 分别制得 $aPP-b-aPS$ (无规聚苯乙烯) 和 $aPP-b-PMMA$ 的两种嵌段共聚物。

Shiono^[95, 96] 以 $Et[H_4Ind]_2ZrCl_2/MAO$ 作为催化体系, 控制聚合温度为 $30^\circ C$, 制得亚乙烯基封端的等规聚丙烯。通过亚乙烯基双键与二甲基硫化硼和 1, 5-双溴化镁戊烷的反应, 得到溴化镁封端的 iPP , 引发 MMA 的活性阴离子聚合反应。共聚物中 MMA 的含量和数均分子量随着聚合时间延长而增加, 表明了 $iPP-b-PMMA$ 嵌段共聚物的合成。通过丙酮抽提将 PMMA 均聚物除去, 得到纯的等规聚丙烯基嵌段共聚物。

上世纪 90 年代末, Chung^[97, 98] 利用 $Et[H_4Ind]_2ZrCl_2$ 催化剂或通过热降解获得链端选择性高于 80% 的亚乙烯基封端的等规聚丙烯。亚乙烯基双键与 9-BBN (9-硼二环[3.3.1]壬烷二聚物) 发生定量的硼氢化反应转化为硼烷基团, 链端的硼烷基团在氧气存在下可被氧化成一种稳定的聚合物自由基 ($C-O^*O-B$)。该自由基可与马来酸酐反应, 制得马来酸酐封端的 iPP ($iPP-t-MA$); 也可引发马来酸酐与苯乙烯进行交替自由基共聚合。聚合后, 通过二甲苯和丙酮抽提分别将 iPP 和 PMMA 均聚物从产物中除去, 可获得马来酸酐含量高达 26% (wt) 的嵌段共聚物 ($iPP-b-SMA$)。这种嵌段共聚物既保持原有等规聚丙烯高的熔点 ($T_m = 138 \sim 162^\circ C$), 又含有马来酸酐-苯乙烯交替共聚物链段很高的玻璃化转变温度 ($T_g = 212 \sim 216^\circ C$)。他们还详细研究了这两种功能化聚合物在聚丙烯与尼龙共混体系中的增容作用。SEM 结果表明: 增容效果不仅与相容剂的成分有关, 还受共混体系中两种均聚物的组成影响; 在尼龙含量高 ($PP/Nylon\ 11 = 20/75\%$ (wt)) 体系中, 这两种功能化聚合物的加入对共混物中两相都没有表现出很好的粘合力, 而在聚丙烯含量占 75% (wt) 的体系中, 相容剂的加入明显减少相尺寸, 增强界面作用, 且 $iPP-b-SMA$ 比 $iPP-t-MA$ 的增容效果更好, 相尺寸分布更均匀, 这是由于前者马来酸酐的含量较高缘故。

Matyjaszewski 等^[99, 100] 利用茂金属催化剂制备乙烯基封端的低分子量聚丙烯 ($M_n = 3100 g/mol$) 和聚乙烯 ($M_n = 1800 g/mol$)。聚丙烯通过链端乙烯基双键的硅氢化反应转化为原子转移自由基聚合 (ATRP) 的大分子引发剂, 而聚乙烯大分子引发剂是由链端乙烯基与 2-溴异丁酸反应而得, 见图 11。这两种大分子引发剂都可引发 MMA、丙烯酸正丁酯、苯乙烯等单体进行 ATRP 反应, 制得结构明确的聚烯烃嵌段共聚物。不过, 他们报道 ATRP 反应时间都很长 (甚至达到 120h), 这可能与所选的催化体系 ($CuBr/dNbpy$) 有关。

最近, Kashiwa 研究小组^[101] 报道了一种更为经济易行的途径制得聚烯烃大分子引发剂。通过热裂解普通商品聚丙烯, 得到亚乙烯基封端的聚丙烯, 随后再与 n -溴代丁二酰亚胺 (NBS) 反应 2h, 得到溴化聚丙烯, 且聚合物的分子量分布也较窄, PDI 为 1.9 ($M_n = 13900 g/mol$)。生成的溴化聚丙烯在 $CuBr/PMDETA$ 催化下分别引发苯乙烯、MMA 和丙烯酸正丁酯进行 ATRP 反应, 合成一系列聚丙烯基嵌段共聚物。这些嵌段共聚物的聚丙烯链段的熔点 ($T_m = 146 \sim 149^\circ C$) 都略高于聚丙烯前驱体 ($T_m = 143^\circ C$), 反映了极性链段的引入不仅没有破坏聚丙烯链段的结晶, 还可能加速聚丙烯链段的成核。显然, 这来源于共聚物的微相分离。

1.3.2 利用链端含羟基的反应性聚烯烃合成聚烯烃嵌段共聚物 反应性聚烯烃链端的羟基基团通常都是由烯烃配位聚合中向助催化剂 MAO 中游离的三甲基铝 (13.0mol% TMA) 或外加的烷基铝发生链转移反应, 生成的聚烯烃链端含有烷基铝基团, 聚合后直接氧化水解可得到。

早在 1983 年, Doi 等^[102] 利用钛系催化剂如 TAC- $TiCl_3$ 或 $TiCl_4/MgCl_2$, 在三乙基铝 (TEA) 存在下催化丙烯聚合, 得到链端含有烷基铝的 iPP 。聚合结束后, 直接将未反应的 TEA 从体系中除去, 再加入甲基乙烯基甲酮单体 (MVK), 由 iPP 链端的烷基铝引发 MVK 进行阴离子聚合反应, 合成 $iPP-b-PMVK$ 嵌段共聚物。用丙酮抽提将 PMVK 均聚物除去, 但产物中含有 iPP 均聚物, 他们只采用红外技术对产物进行表征。

Kim^[103, 104] 使用茂金属催化剂与 MAO 组成的催化体系催化乙烯均聚或乙烯与丙烯基苯共聚合。研究发现, 催化剂配体的位阻增大可以有效抑制 β -氢链转移反应, 在一定的聚合条件下, 向 MAO 链转移成为最主要的链终止反应。如使用配体位阻大的 $Cp_2^*ZrCl_2$ 催化剂催化乙烯聚合, 聚合温度低于 $50^\circ C$, 得

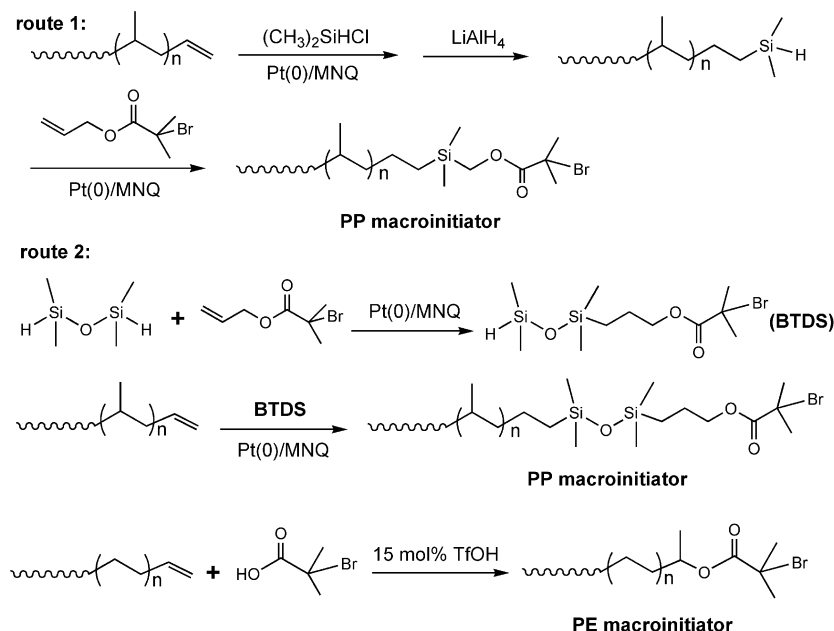


图 11 通过化学改性制备聚烯烃大分子引发剂

Figure 11 Preparation of polyolefin macro-initiator via chemical modification

到端基选择性高达 100% 的烷基铝封端的 PE, 通过氧化水解, 可得端羟基 PE。PE 链端的羟基在辛酸亚锡 ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) 催化下, 引发己内酯 (CL) 进行开环聚合反应, 制得 PE-*b*-PCL 嵌段共聚物。由于大分子引发剂的效率较低, 加上体系中难以除去的微量水也可引发 CL 开环聚合反应, 因此, 产物中 PCL 均聚物的含量较高。他们报道通过丙酮抽提可将 PCL 均聚物完全去除。

我们课题组^[105-106]使用具有高度全同立构定向能力的茂金属催化剂 $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-Ph}(\text{Ind})]_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-Naph}(\text{Ind})]_2\text{ZrCl}_2$, 研究丙烯聚合中的链转移行为。聚合温度低于 30 °C, 向助催化剂 MAO 的链转移是最主要的链终止反应, 再经氧化水解, 得到高活性, 高等规度的端羟基等规聚丙烯。利用羟基活泼的反应性质, 制备了一系列的端基功能化等规聚丙烯 (见图 12)。同时, 通过端羟基与 2-溴丙酰氯反应, 得到的 *i*PP 大分子引发剂, 引发苯乙烯和 MMA 进行 ATRP 反应, 制得 *i*PP-*b*-aPS 和 *i*PP-*b*-PMMA 嵌段共聚物。共聚物的数均分子量与单体转化率呈线性关系, 很好地说明在该体系中 ATRP 反应是可控的。我们还直接利用等规聚丙烯链端的羟基在 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 或者 TEA 催化下, 进行 CL 的开环聚合反应, 制备 *i*PP-*b*-PCL 共聚物。但结果不太理想, 由于体系中微量水的存在, 产物中存在含量很高的 PCL 均聚物, 用丙酮抽提也只能除去大部分 PCL, 因此, *i*PP-*b*-PCL 共聚物总含有 PCL 均聚物。

最近, Tsai 和 Chen^[107]研究了两种间规聚丙烯催化剂 [$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$] 催化丙烯聚合中, 在外加三甲基铝 (TMA) 或 TEA 情况下的链转移反应, 结果发现: 使用碳桥连催化剂, 主要得到端羟基 *s*PP, 而在硅桥连催化体系中, β -氢链转移反应是最主要的链终止反应; TEA 的链转移速率比 TMA 的大。根据这一结果, 他们使用 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{TEA}$ 催化体系, 控制聚合温度低于 40 °C, 得到链端选择性高达 99% 的端羟基 *s*PP。为了进一步研究嵌段共聚物的自组装行为, 用丙酮和四氢呋喃抽提, 得到了分子量分布较窄 ($\text{PDI} = 1.50$) 的端羟基 *s*PP, 这是因为分子量分布窄的聚合物有利于自组装形成规则的形貌。由端羟基与等摩尔量的 TEA 作用, 生成的铝氧端基 *s*PP 作为大分子引发剂, 在 CL 或乳酸单体 (LA) 存在下, 进行可控开环聚合反应, 制得 *s*PP-*b*-PCL 和 *s*PP-*b*-PAL 两种嵌段共聚物。经环己烷抽提除去未引发聚合的 *s*PP, 得到纯的嵌段共聚物, 且分子量分布很窄, 均在 1.20 左右。小角 X 射线衍射结果表明, 这种既具有结晶性的 *s*PP 嵌段又有极性聚酯嵌段的共聚物在熔融状态下可自组装形成六角堆积的圆柱纳米结构。

Kashiwa 研究小组^[108, 109]利用他们称之为 IF 的茂金属催化剂与 MAO 组成催化体系催化乙烯与烷

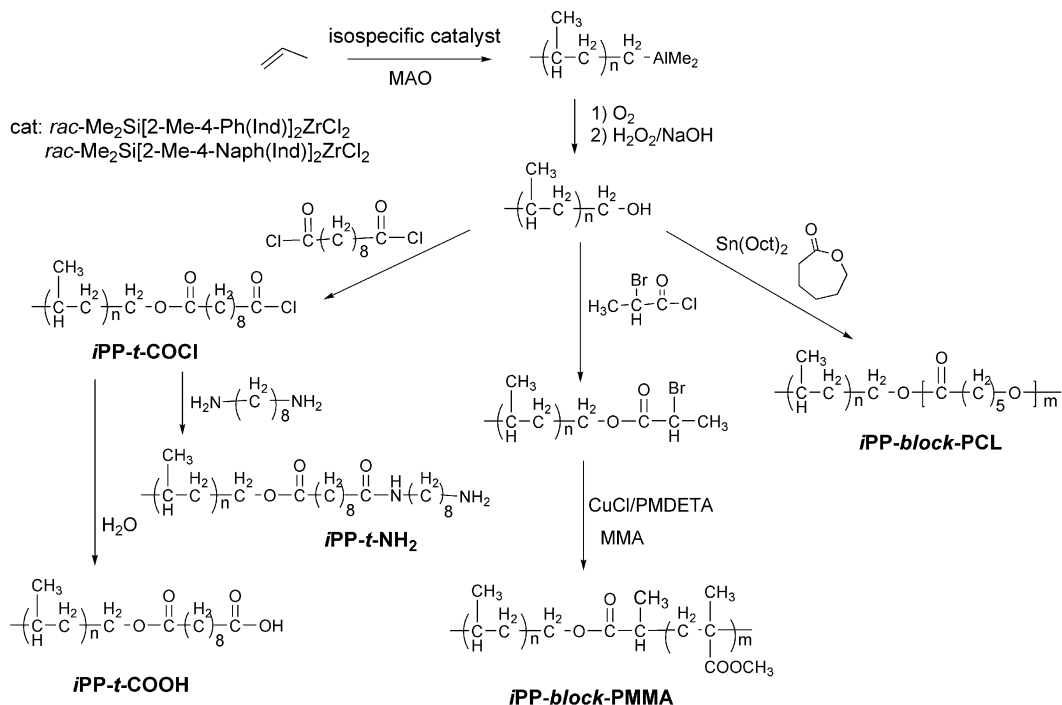


图 12 端羟基等规聚丙烯的合成及其功能化应用

Figure 12 Synthesis and functional applications of OH-capped iPP

基铝保护的丙烯醇或丙烯胺共聚合, 成功将羟基引入到聚乙烯链端。研究发现, 通过控制三烷基铝的烷基体积大小可对聚乙烯分子链中羟基的位置和含量进行调控: 在使用体积较小的 TMA 或 TEA 时, 丙烯醇插入后, 主要得到链端含有羟基的 PE; 而使用体积较大的三异丁基铝或三正辛基铝时, 则主要形成侧链含有羟基的 PE (见图 13)。他们^[109] 还利用这种方法得到的端羟基 PE 和 2-溴异丁酰溴反应, 制备了 PE 大分子引发剂。在 CuBr/PMDETA 或 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{Bu}_2\text{NH}$ 催化体系下, 这种引发剂引发 MMA 进行 ATRP 反应, 合成 PE-*b*-PMMA 嵌段共聚物, 且在后一种催化体系下, MMA 的转化率更高。PE-*b*-PMMA 共聚物的数均分子量随 MMA 含量的增加而增大, 而分子量分布保持在 2.10~2.20 间, 表明由 PE 大分子 ($M_n=26500\text{g/mol}$, $\text{PDI}=2.26$) 引发的 ATRP 反应是可控的。

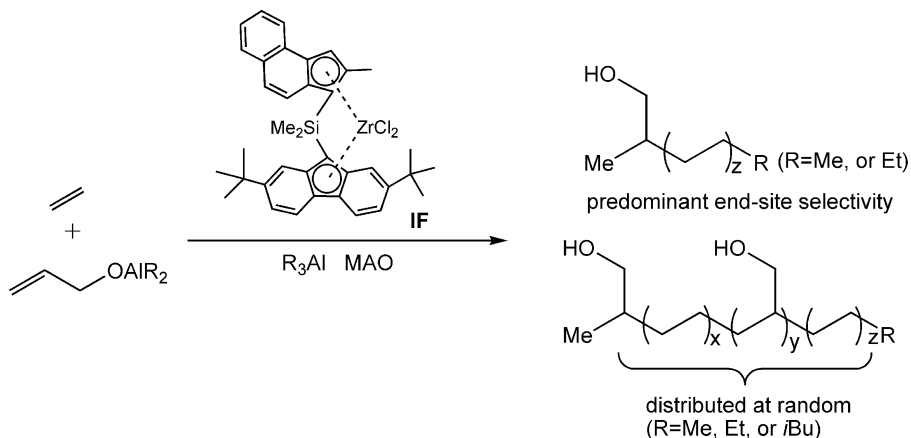


图 13 FI 催化剂催化乙烯与烷基铝保护的丙烯醇的共聚合

Figure 13 Copolymerization of ethylene and alkylaluminum-protected allyl alcohol over FI catalyst

Kops、Klumperman 和 Monterio 等^[110~112] 还用商品化的端羟基乙烯/丁烯共聚物 (PEB-OH) 直接作为制备聚烯烃嵌段共聚物的前驱体。PEB-OH 是由丁二烯单体经阴离子聚合后氢化而制得的。

PEB-OH 经适当化学修饰后,与 ATRP 和 RAFT 结合,合成一系列聚烯烃嵌段共聚物。

1.3.3 利用链端含硼烷的反应性聚烯烃合成聚烯烃嵌段共聚物 Chung 研究小组在利用硼化合物合成功能化聚烯烃方面颇有建树,单在制备链端含硼反应性基团的聚烯烃已发展了三种方法:(1)经链端不饱和和双键的硼氢化反应^[98],将硼烷引入聚烯烃链端;(2)通过配位聚合过程中向外加链转移剂—二烷基硼化合物(含有 B-H 键)发生链转移反应,直接生成链端含硼烷的聚烯烃^[73, 74, 113~115]; (3)使用含有硼烷的苯乙烯衍生物链转移剂^[116, 117],该方法涉及到向苯乙烯衍生物和氢气的连续链转移反应,在下一小节讨论。本小节主要介绍第二种方法。

1999年,Chung 等^[73]首次报道以含有 B-H 键的 9-BBN 作为茂金属催化剂催化的乙烯聚合反应的链转移剂,同时,为了避免 B-H 与 Al-C 或 Al-O 的交换反应,使用五氟苯基硼化合物([MeB(C₆F₅)₃]⁻或 [B(C₆F₅)₄]⁻为助催化剂,代替常用的 MAO,通过聚合过程中 B-H 与活性中心金属-烷基的交换反应,将烷基硼基团引入到聚乙烯链端。这种方法随之应用于乙烯与 α -烯烃共聚合以及苯乙烯均聚中,得到链端含硼烷的乙烯/辛烯、乙烯/苯乙烯共聚物和间规聚苯乙烯(*s*PS)。但以 9-BBN 作链转移剂,合成硼烷封端的 *i*PP 的工作直到 2008 年才见报道^[74],这是由于目前适合于制备高等规度的聚丙烯的茂金属催化剂还很有限,且这些催化剂在以五氟苯基硼化合物为助催化剂时,聚合活性一般都很低。研究发现,温度低于 35℃条件下,已除去游离 TMA 的 MAO(即干燥的 MAO),与 9-BBN 的作用很小。因此,以 *rac*-Me₂Si[2-Me-4-Ph(Ind)]₂ZrCl₂ 与干燥 MAO 组成的催化体系催化丙烯聚合反应,控制聚合温度在 35℃以内,可使聚合顺利进行,同时向 9-BBN 的链转移反应是唯一的链终止反应,成功地制备了硼烷封端的 *i*PP。

利用二烷基硼化合物为链转移剂,可制备出一系列链端含硼烷的反应性聚烯烃,包括 PE、*i*PP、*s*PS 和烯烃二元共聚物。由于硼烷活泼的化学性质,可以实现由烯烃配位聚合向自由基聚合或阴离子聚合的转化,得到各种功能化聚烯烃嵌段共聚物,如图 14 所示。

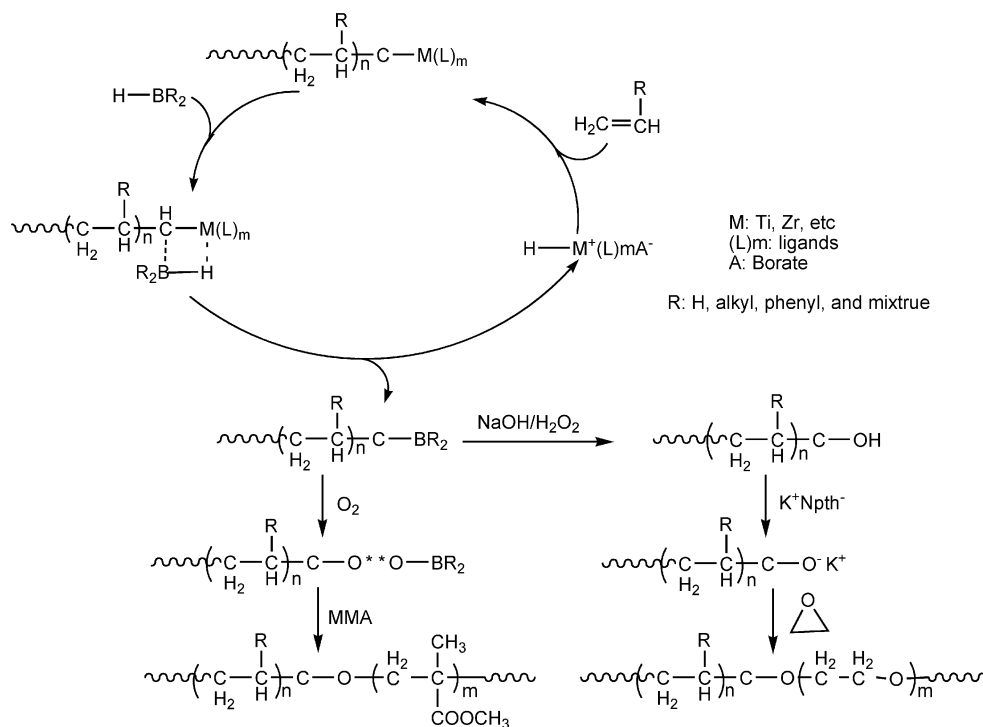


图 14 链端含硼烷聚烯烃的催化合成及其功能化应用

Figure 14 Synthesis and functional applications of borane-capped polyolefins

1.3.4 利用链端含苄基的反应性聚烯烃合成聚烯烃嵌段共聚物 2001年, Chung 和 Dong^[92]报道了一种新颖独特的链转移反应(见图 15)。他们巧妙地利用在茂金属催化剂催化丙烯聚合反应中,丙烯(1,2-方式)与苯乙烯(2,1-方式)插入方式的不同以及氢气的活化作用,成功地将苯环引入到聚丙烯链端。如

图 15 所示, 苯乙烯单体以 2, 1-方式插入聚丙烯增长链后, 活性中心(II)由于位阻增大, 丙烯分子与苯乙烯都无法插入而处于休眠状态, 但氢气小分子能与休眠种(II)反应, 生成新的活性中心 $Zr-H$ 配合物, 开始新一轮的丙烯聚合, 同时, 得到以苯环封端的聚丙烯链。

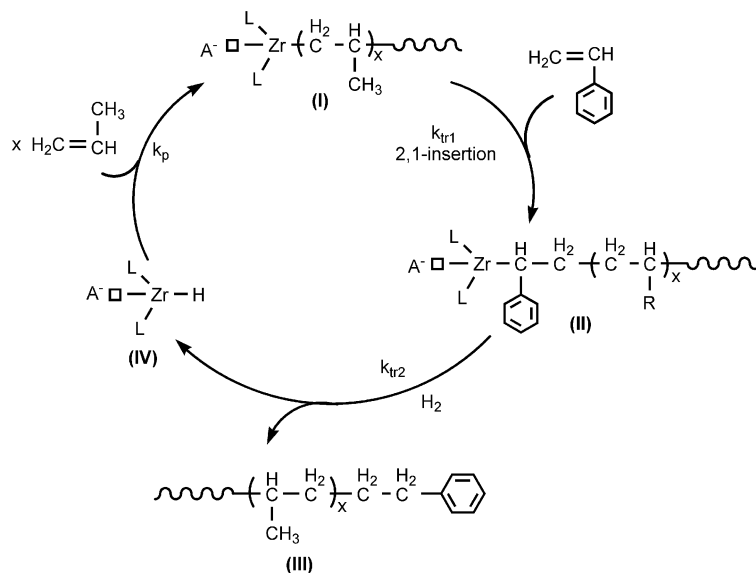


图 15 茂金属催化下向苯乙烯和氢气的连续链转移反应的机理

Figure 15 Mechanism of consecutive chain transfer polymerization using styrene and hydrogen with metallocene catalyst

这种方法打破了通过含杂原子的化合物与活性中心的作用将含杂原子的基团引入到聚烯烃链端的常规思维, 首次实现将非杂原子的基团引入到聚烯烃链端。更难能可贵的是, 只需通过简单设计苯乙烯衍生物的结构(见图 16), 使用同样的方法, 就能方便高效地将一系列功能基团(如苄基、卤原子、羟基、氨基和硼烷等)引入到聚烯烃链端^[92, 116, 118]。其中, 对空气不敏感、化学性质又活泼的苄基是非常有用的一种反应性基团, 且使用其它方法难以获得链端含有苄基的聚烯烃。他们利用 *i*PP 或 PE 链端的苄基经锂化后转变为阴离子聚合的引发剂基团, 引发苯乙烯聚合, 制得聚烯烃嵌段共聚物。共聚物的分子量与苯乙烯转化率成线性关系, 说明这些体系的阴离子聚合是可控的, 同时, 也反映利用连续链转移反应能高选择性地得到链端反应性聚烯烃^[92, 119]。

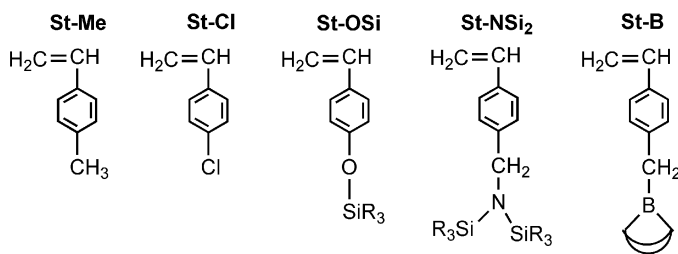


图 16 用于连续链转移反应的苯乙烯衍生物

Figure 16 Styrene derivatives for consecutive chain transfer polymerization

1.3.5 利用偶联法合成聚烯烃嵌段共聚物 嵌段共聚物, 尤其是两嵌段共聚物的制备, 还可以通过偶联方式将两个链端含有反应性基团的聚合物链连接在同一分子链上。这种方式很直接, 但通常受限于偶联反应的效率, 以及反应物与产物的分离问题, 而没有得到广泛的应用。不过, 随着烯烃配位聚合技术的发展, 近几年利用偶联法构建聚烯烃共聚物的报道也越来越多。

如 Chung 和 Dong^[118] 利用上面所介绍的茂金属催化剂催化丙烯聚合中向苯乙烯衍生物和氢气的连续链转移反应, 得到羟基封端和氨基封端的 *i*PP(*i*PP-*t*-OH 和 *i*PP-*t*-NH₂)。这两种反应性 *i*PP 都分别与羧基封端的 PCL(PCL-*t*-COOH)进行酯化反应合成 *i*PP-*b*-PCL, 发现 *i*PP-*t*-NH₂ 与 PCL-*t*-COOH 在回

流甲苯中反应 12h, *i*PP 链端的氨基完全转化为酰胺基团。将过量的 PCL 用丙酮抽提除去, 可得到纯的 *i*PP-*b*-PCL, 但在同样条件下 *i*PP-*t*-OH 与 PCL-*t*-COOH 的酯化反应, 效率只有 60%。

Tsai 等^[120~122]充分利用烯烃配位链转移反应, 制得链端含反应性基团的聚烯烃, 再结合偶联法, 成功合成了三种聚烯烃嵌段共聚物: (1) 在 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化丙烯聚合中, 利用连续链转移反应, 得到苄基封端的间规聚丙烯(*s*PP); (2) 使用相同的催化体系, 利用丙烯与降冰片烯共聚中向 β -甲基链转移反应, 生成乙烯基封端的丙烯与降冰片烯共聚物; (3) 以 $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 为催化体系, 通过聚丙烯链向外加 TEA 的链转移反应, 得到端羟基的 *i*PP。这些反应性聚丙烯经化学修饰后, 与活性阴离子聚合得到的单分散聚合物发生偶联反应, 合成含有立构规整性聚丙烯链段的嵌段共聚物。通过制备过程中抽提实验, 可以得到窄分子量分布($\text{PDI} \approx 1.1$)的嵌段共聚物。这些共聚物都可自组装形成很有规则的纳米结构, 为聚烯烃共聚物作为一种纳米功能材料应用于更广阔领域打下了基础。

2 聚烯烃接枝共聚物的合成

接枝共聚物最主要的结构参数是接枝点密度和接枝链长度。根据聚烯烃主链与功能性接枝链结合方式的不同, 目前, 文献中合成结构参数明确的功能化聚烯烃接枝共聚物的方法主要有两种: 一种为接枝共聚方法; 另一种为大分子单体法。

2.1 接枝共聚法

接枝共聚法是目前应用最多的合成结构可控的聚烯烃接枝共聚物的方法。利用烯烃配位聚合的单活性中心催化剂(尤其是茂金属催化剂)优良的共聚能力, 实现烯烃与不同反应性共单体的共聚, 得到侧基含有反应性基团的反应性聚烯烃。如前面介绍利用链端含有反应性基团的聚烯烃中间体制备嵌段共聚物一样, 聚烯烃侧基上反应性基团通过适当的化学修饰后, 进行极性单体的活性阴离子聚合或可控/活性自由基聚合, 即从聚烯烃侧基上直接进行聚合反应生成接枝链, 从而制得聚烯烃接枝共聚物, 因此, 该方法又被称为“grafting from”方法。

2.1.1 与活性阴离子聚合结合的接枝共聚法制备聚烯烃接枝共聚物 目前, 与活性阴离子聚合相结合合成聚烯烃接枝共聚物的反应性聚烯烃种类主要有: 烯烃/对甲基苯乙烯共聚物、烯烃/对二乙烯基苯共聚物以及侧基含有羟基或羟基前驱体的烯烃共聚物。前两种是利用聚烯烃侧基上苄基或苯乙烯基团, 经锂化后可转变为活性阴离子聚合的引发剂基团, 第三种则是侧基上羟基可直接进行阴离子开环聚合。显然, 如何实现反应性共单体与烯烃的共聚反应, 从而合成组成和分子量皆可控的反应性聚烯烃是该方法的关键所在。

上世纪 90 年代末, Chung 和 Lu^[123~125]利用限定几何构型茂金属催化剂 $[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2\text{N}(t\text{-Bu})]\text{TiCl}_2$ 与 MAO 结合, 以很高的催化活性催化乙烯/对甲基苯乙烯的二元共聚和乙烯/丙烯(或其它高级 α -烯烃)/对甲基苯乙烯的三元共聚, 对甲基苯乙烯的插入率可以高达 40mol%, 且其无规而均匀的分布在共聚物链中。但在大多数茂金属催化体系下, 由于丙烯与苯乙烯类单体的插入方式不同, 导致苯乙烯类单体插入后, 活性中心因被大苯环堵塞而失活, 无法实现丙烯与苯乙烯类单体的直接共聚。因此, 他们^[126]转而利用 Ziegler-Natta 催化体系中丙烯与苯乙烯类相同的插入方式, 进行丙烯与对甲基苯乙烯共聚, 得到链中含有苄基的 *i*PP。但由于 Ziegler-Natta 催化剂的多活性中心性质和弱的共聚性能, 制得的 *i*PP 分子量分布很宽($\text{PDI} = 5.5$), 且苄基含量也很低(0.5mol%)。

直到 2005 年, Caporaso 等^[127]在 $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化丙烯与对甲基苯乙烯共聚中, 创造性地引入少量乙烯, 成功制备了苄基含量可调、分子量分布窄的 *i*PP。这是因为乙烯分子能插入被大苯环堵塞的活性中心, 使得聚合物链能继续增长。*i*PP 链中的苄基与丁基锂反应后, 引发苯乙烯进行活性阴离子聚合, 合成 *i*PP-*g*-*a*PS 接枝共聚物。通过调节配位聚合中单体的摩尔比和阴离子聚合中苯乙烯单体浓度及聚合时间, 可获得结构参数在相当宽范围内可调的一系列接枝共聚物, 这些结构参数包括主链中 *i*PP 序列长度(24~98 units), 接枝个数(2~14)及 *a*PS 侧链长度(33~690 units)。这些接枝共聚物作为 PP/PS 共混体系的相容剂进行研究, 发现共混体系的相容性随着以上任一结构参数的增加而改善。

对甲基苯乙烯也能与苯乙烯在 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBu})_3/\text{MAO}$ 催化下进行共聚合, 从而将苄基引入间规聚苯乙烯链中。所得共聚物锂化后, 引发异戊二烯进行活性阴离子聚合, 制得间规聚苯乙烯接枝聚异戊二烯共聚物 ($s\text{PS-g-PIP}$), 而接枝链上双键经环氧化作用, 可获得含有环氧基团的功能化 $s\text{PS}$ 共聚物 (见图 17)。热重分析结果表明, 含有环氧基团的 $s\text{PS}$ 共聚物的热稳定性明显比 $s\text{PS}$ 和 $s\text{PS-g-PIP}$ 共聚物的好^[128]。

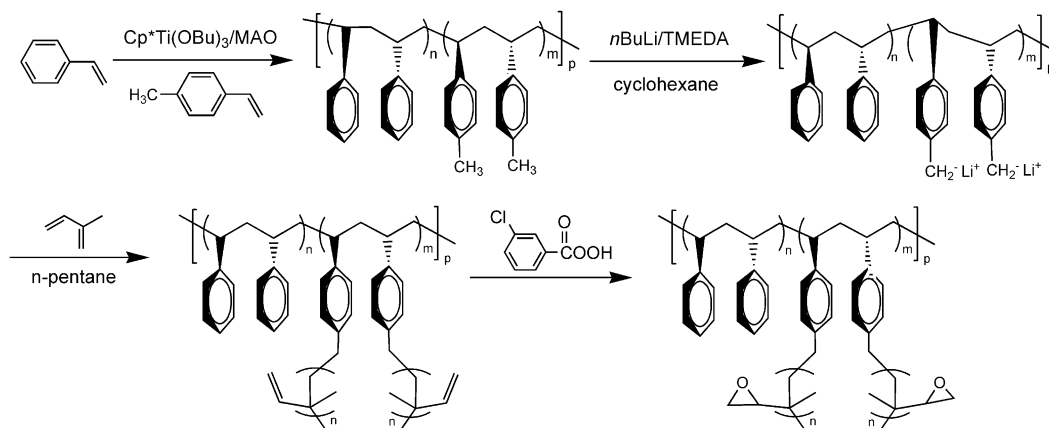
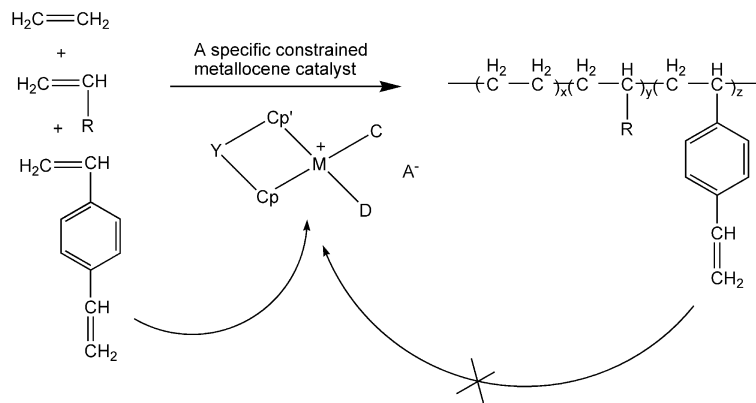


图 17 苯乙烯与对甲基苯乙烯共聚合和活性阴离子聚合结合制备接枝共聚物

Figure 17 Preparation of graft polyolefins via the combination of styrene/*p*-methylstyrene copolymerization and living anionic polymerization

上述几种共聚合反应都是将苄基引入到聚烯烃链中, 而如何将既可参与多种功能化反应, 又适宜各种聚合反应的苯乙烯基团引入聚烯烃链中, 制得侧链含有苯乙烯基团的反应性聚烯烃, 是一个更加有意义、同时更加具有挑战性的课题。由于苯乙烯基团可参与配位聚合, 共聚时容易发生交联, 再加上丙烯与苯乙烯类单体在茂金属活性中心上插入方式不同等问题^[129, 130], 使得侧链含有苯乙烯基团的反应性聚烯烃的合成工作一直踟蹰不前。Chung 和 Dong^[131, 132] 详细研究茂金属催化剂催化的乙烯/二乙烯基苯以及乙烯/丙烯(或其它高级 α -烯烃)/二乙烯基苯的二元和三元共聚合反应, 发现共聚物的结构和组成强烈依赖于茂金属催化剂的结构。如使用 $[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2\text{N}(\text{t-Bu})]\text{TiCl}_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 由于其活性中心周围位阻太小, 使得二乙烯基苯的两个双键都参与聚合, 发生严重的交联和支化反应; 而在没有桥联结构的 Cp_2ZrCl_2 催化下, 两茂环之间夹角太小, 二乙烯基苯难以插入, 聚合产物中二乙烯基苯单体的含量很低; 唯有选择活性中心开放程度适中的 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 才能够一方面实现二乙烯基苯单体有效的共聚合反应, 另一方面又能保证二乙烯基苯选择性地一个双键参与共聚合, 另一个双键在聚合产物中完整保留 (见图 18)。二乙烯基苯单体单元在二元及三元共聚物中的含量最高接近 10mol%, 而且共聚合反应的选择性非常高, 二乙烯基苯单体单元中苯乙烯基团的保留率都超过 90%。制得侧链含有苯乙烯基团的聚烯烃锂化后, 引发苯乙烯进行活性阴离子聚合, 合成聚烯烃接枝聚苯乙烯共聚物, 且其锂化效率都高达 90%, 有利于制备接枝密度高的共聚物。

目前有多种途径^[133~136] 获得链中含有羟基的聚烯烃: (1) 在合适的烷基铝保护下, 茂金属催化剂催化烯烃与含羟基的化合物共聚, 即极性基团保护法, 是将羟基引入聚烯烃链中最直接的方法, 但该方法常遇到低共单体插入率和低聚合活性的问题^[137~139]; (2) 利用烯烃与含硼化合物共聚后经氧化水解获得链中含有羟基的聚烯烃, 这方法比较成熟; (3) 通过烯烃与非共轭 α, ω -双烯烃共聚, 制得链中含有乙烯基的聚烯烃, 再经与 9-BBN 反应后水解可转为含有羟基的聚合物, 这种方法的关键在于选择合适的催化体系, 避免聚合过程中出现交联或环化结构^[140, 141]。利用以上方法制得的链中含有羟基的聚烯烃, 都可引发己内酯和环氧乙烷等单体的开环聚合, 制得聚烯烃接枝共聚物。另外, 值得注意的一点是, 利用大分子单体引发开环聚合, 常遇到由于体系中微量水引发极性单体聚合, 导致产物中均聚物含量较高, 有时甚至达到 40% 以上^[135], 因此, 在实验操作中需严格除水。

图 18 乙烯/ α -烯烃/二乙烯基苯在特定的茂金属催化下的共聚合示意图Figure 18 Selective copolymerization of ethylene, α -olefin, and divinylbenzene using a specific metallocene catalyst

2.1.2 与可控/活性自由基聚合结合的接枝共聚合法制备聚烯烃接枝共聚物 由于适用的极性单体较多,可控/活性自由基聚合被大量地用于功能化聚烯烃接枝共聚物的合成,其中,包括原子转移自由基聚合(ATRP)、氮氧自由基存在下的控制自由基聚合(NMP)和硼氧自由基存在下的控制自由基聚合^[133, 142, 143]等。本小节主要介绍与 ATRP 和 NMP 结合的接枝共聚合法合成聚烯烃接枝共聚物的例子。

NMP 在 1998 年就用于功能化聚烯烃接枝共聚物的合成中, Waymouth 和 Hawker 合作^[144, 145]利用阳离子型茂金属催化剂催化丙烯或 4-甲基-1-戊烯与一个带有烷氧基胺基团的 α -烯烃单体共聚合(见图 19)。烷氧基胺是 NMP 聚合的一种单分子引发剂,由此可将这种单分子引发剂引入到聚烯烃链中。生成的侧基含有 NMP 引发剂基团的反应性聚烯烃,在高温(123 °C)下,引发苯乙烯或苯乙烯衍生物对氯苯乙烯或乙酰氧基苯乙烯等单体的聚合反应,制得一系列结构可控的聚烯烃接枝共聚物。利用同样的方法, Mülhaupt^[146]将 α -二亚胺合钼催化剂催化乙烯配位聚合与 NMP 结合,合成了主链为高支化聚乙烯,侧链为聚苯乙烯或苯乙烯-丙烯腈共聚物的接枝共聚物,这些共聚物的分子量都较高($M_w > 100,000$ g/mol)而分子量分布在 2 左右。

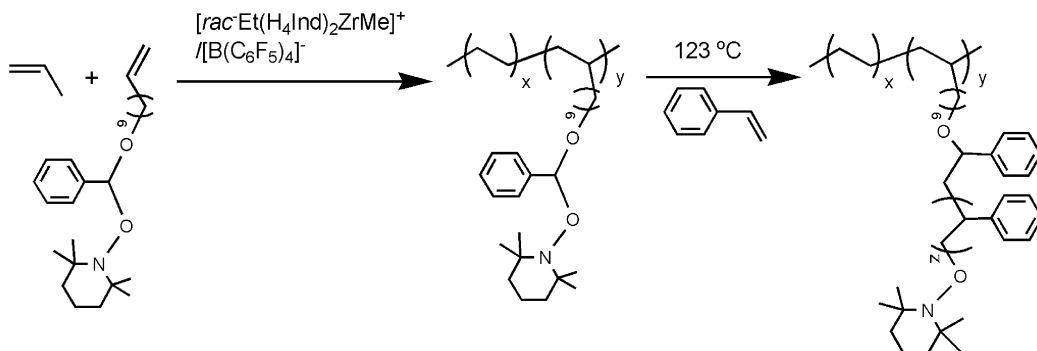


图 19 与 NMP 结合的接枝共聚合法合成聚烯烃接枝共聚物

Figure 19 Preparation of polyolefin graft copolymers using nitroxide-mediated radical polymerization

Shimado 等^[147, 148]通过 γ 射线辐照的方法在聚丙烯分子链上产生过氧化氢基团,然后以 2,2,6,6-四甲基哌啶氧(TEMPO)为引发剂,在高温(125 °C)和真空状态下引发苯乙烯单体聚合,得到聚丙烯接枝聚苯乙烯共聚物,同时伴随着聚苯乙烯均聚物的生成,需经四氢呋喃抽提将均聚物除去。

从上面例子看出,与 NMP 结合的接枝共聚合法存在较大的问题:一是 NMP 引发基团的体积较大,需合成长链 α -烯烃单体;二是 NMP 聚合需要在高温下(> 120 °C)进行,容易发生副反应。由于以上问题,2002 年后利用这种可控自由基聚合来制备聚烯烃共聚物的报道很少,而 ATRP 应用则越来越多,这是因为 ATRP 引发剂基团可通过多种简单易行的途径引入到聚烯烃链中,且其聚合反应条件较温和。

Matyjaszewski 和 Kashika^[149, 150] 采用极性基团保护法, 在 TEA 保护下, (2, 7-di-*t*Bu-9-Flu)ZrCl₂/MAO 催化乙烯与十一烯醇共聚, 制得链中含有羟基的聚乙烯。羟基在三乙胺作用下与溴代异丁基酰溴反应, 转化为 ATRP 大分子引发剂, 引发 MMA、丙烯酸丁酯 (*n*Bu) 聚合, 得到结构可控的 PE-*g*-PMMA 和 PE-*g*-P*n*Bu 接枝共聚物。PE-*g*-P*n*Bu 的形貌和热机械性质的研究表明: PE 含量较高的共聚物不仅保持很好的延展性, 还在分子结构上具有取向, 可用作纤维成型的材料。

Sen 等^[151] 利用乙烯-苯乙烯共聚物与 NBS 反应生成的大分子引发剂, 分别引发 MMA 和 St(苯乙烯)均聚, 或 MMA 与 St、MMA 与丙烯酸甲酯的嵌段共聚, 制得一系列含有不同功能化接枝链的聚烯烃接枝共聚物(见图 20)。他们又以同样的方法合成了 *s*PS-*g*-PMMA 接枝共聚物, 共聚物中主链 *s*PS 的结晶性明显受接枝密度和接枝长度影响。而接枝密度低的共聚物仍保持主链 *s*PS 高熔点和结晶性的特点, 适合更多领域的应用, 如作为相容剂, 能与 *s*PS 均聚物形成有效共晶^[152]。

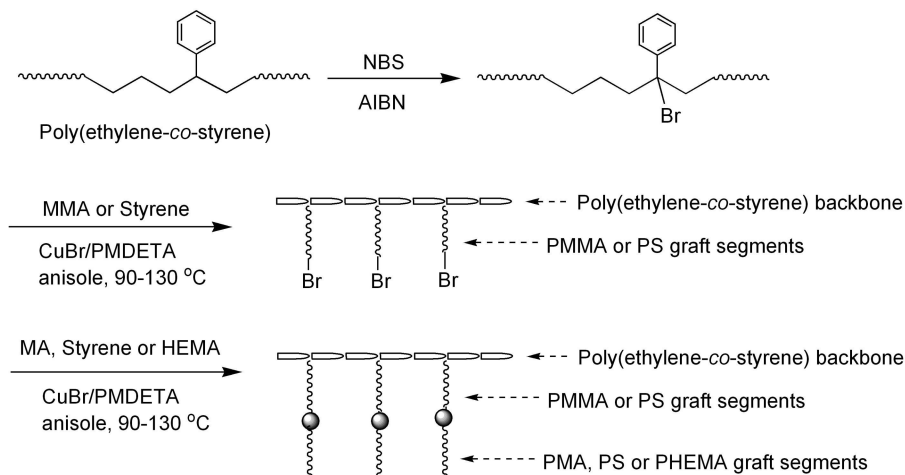


图 20 与 ATRP 结合的接枝共聚合法制备功能化聚烯烃接枝共聚物

Figure 20 Preparation of polyolefin graft copolymers using ATRP

Entezami 等^[153] 开发了一种新的途径将 ATRP 的引发剂基团引入 *s*PS 链。如图 21 所示, 以二硫化碳作分散剂, 在氯化铝催化下, *s*PS 与苯基氯乙酰氯发生 Friedel-Craft 反应, 制得 *s*PS 大分子引发剂, 引发剂基团含量可达 4.2%。利用这种大分子引发剂, 来制备 *s*PS-*g*-*a*PS 和 *s*PS-*g*-PMMA 接枝共聚物。

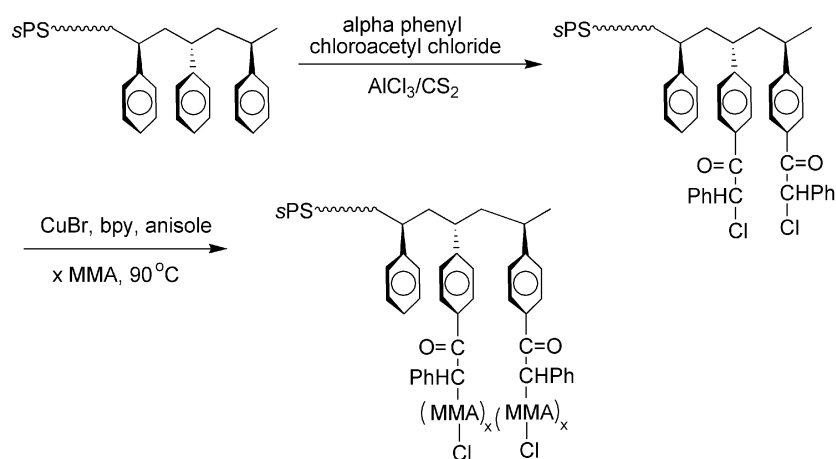


图 21 与 ATRP 结合的接枝共聚合法制备间规聚苯乙烯接枝共聚物

Figure 21 Preparation of grafted syndiotactic polystyrene copolymers using ATRP

我们课题组曹晨刚^[129, 130] 利用 Ziegler-Natta 催化体系催化丙烯与对乙烯基苯共聚, 将苯乙烯基团引入到 *i*PP 链中。苯乙烯基团经与 HCl 加成反应后定量转化为苄基氯基团, 并在 CuCl/PMDETA 催化

下,引发 MMA 或 St 进行 ATRP 反应,合成等规聚丙烯接枝共聚物。

最近, Bazan^[154]报道一种能直接将 ATRP 引发剂基团引入聚烯烃链中的催化体系。采用镍系催化剂与二(1,5-环辛二烯)镍络合物($\text{Ni}(\text{COD})_2$)组成催化体系,能实现乙烯与含极性基团的降冰片烯的活性共聚合,将含有 ATRP 引发剂基团引入聚乙烯链中,如图 22 所示。值得注意的是,在聚合过程中,投料顺序至关重要。必须先加催化剂与 $\text{Ni}(\text{COD})_2$,形成活性中心后,再加入降冰片烯单体,因为该单体能分解 $\text{Ni}(\text{COD})_2$,但一旦活性中心形成,聚合就能以可控方式进行。由此制得的分子量分布窄($\text{PDI} \approx 1.3$)的大分子引发剂用于引发 MMA 的 ATRP 反应,可得到分子量分布同样窄的 PE-g-PMMA 接枝共聚物。这种能实现烯烃与极性单体共聚合的活性配位聚合,再与 ATRP 结合的方法,有效地制备出分子量分布窄、组成分布均匀的功能化聚烯烃,为更好研究功能化聚烯烃材料的特殊性能提供了标准样品。

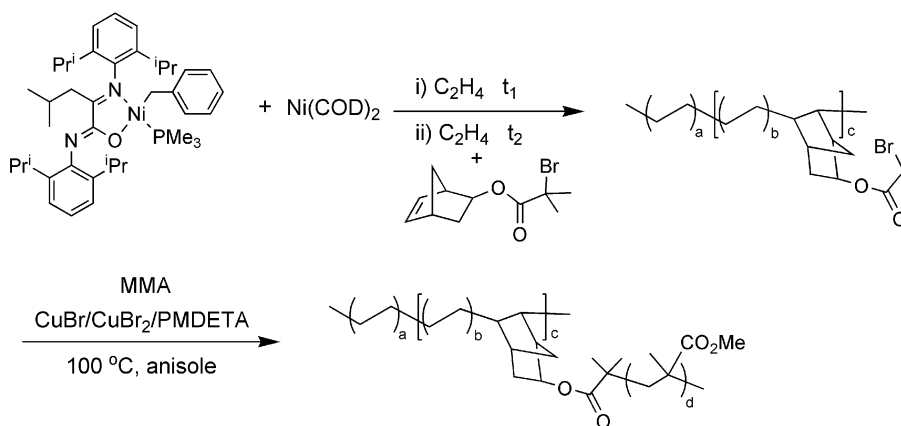


图 22 活性烯烃配位聚合与 ATRP 结合制备聚烯烃接枝共聚物

Figure 22 Preparation of polyolefin graft copolymers by a combination of living olefin coordination polymerization and ATRP

Matyjaszewski、Soares、Yamamoto 和 Bae 等研究小组还将 ATRP 用于商品化的功能化聚烯烃接枝共聚物的制备上^[155~159]。如 Yamamoto^[156]在成型的聚乙烯膜经 2,2,2-三溴乙醇和苯甲酮简单地处理后,可引发 MMA 的 ATRP 接枝共聚合,制备表面带有极性聚合物接枝链的功能化聚乙烯膜。

2.2 大分子单体法

在大分子单体法(也称为“grafting through”)中,是先将接枝链设计成链端含有可聚合基团的大分子单体,再通过大分子单体与小分子共聚,来合成接枝共聚物^[160,161]。由该方法合成的接枝共聚物,其接枝链长度由大分子单体的分子量所决定,而接枝密度由大分子单体的插入率控制。大分子单体的反应性是影响接枝共聚物结构的重要因素,而其主要取决于可聚合基团的反应性;其次,共聚后未反应的大分子单体如何从产物中分离,得到纯的接枝共聚物,也是使用大分子单体法关键的问题。

目前,利用大分子单体法制备聚烯烃接枝共聚物不外乎两种途径:一种是将功能聚合物设计成大分子单体,通过烯烃配位共聚合制备主链为聚烯烃、接枝链为极性聚合物的接枝共聚物;另一种是将聚烯烃设计成大分子单体,通过各种聚合机理(包括配位聚合)的共聚合反应,来合成接枝链为聚烯烃的接枝共聚物。

2.2.1 利用极性聚合物大分子单体制备聚烯烃接枝共聚物 极性聚合物大分子单体多是用含可聚合基团的终止剂终止活性聚合反应来得到的。1997 年, Henschke 等^[162]利用丁基锂引发苯乙烯的活性阴离子聚合反应,并用烯丙基溴封端,得到链端含有乙烯基的无规聚苯乙烯大分子单体,然后使用 $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Benzind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化体系催化丙烯与这种大分子单体的共聚合反应,制备 *i*PP-g-*a*PS 接枝共聚物。大分子单体的转化率可高达 49%,但文献中没有提到将未反应的 *a*PS 去除的方法。

后来, Schulze 和 Ivan 合作^[163~165],同样利用茂金属催化剂催化 *a*PS 大分子单体与丙烯的共聚合反应合成 *i*PP-g-*a*PS 接枝共聚物。他们利用溶解-沉淀法分离产物中未反应的 *a*PS,根据 *a*PS 分子量调节良溶剂和沉淀剂的比例,得到纯的接枝共聚物。在详细研究各种共聚合条件包括催化剂种类、聚合温度、

*a*PS 的分子量和浓度以及丙烯压力对接枝共聚物的结构影响的基础上, 获得聚合条件与结构参数(如接枝密度、主链长度等)的关系图, 为合成结构参数可控的 *i*PP-*g*-*a*PS 接枝共聚物提供了指导。

Endo 等^[166~168] 利用具有优异共聚能力的 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化体系催化苯乙烯基封端的不同大分子单体与苯乙烯共聚, 制得 *s*PS-*g*-PEO(聚环氧乙烷)、*s*PS-*g*-*a*PS 和 *s*PS-*g*-PIP(聚异戊二烯)接枝共聚物。聚合后, 产物都经 2-丁酮抽提除去未反应的大分子单体得到纯接枝共聚物。他们还利用 $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$ 催化体系制备等规聚苯乙烯基接枝共聚物^[169]。

Peruch 和 Lutz^[170, 171] 研究了不同端基基团的大分子单体对共聚结果的影响, 发现在 α -二亚胺合镍催化剂催化乙烯与 *a*PS 大分子单体共聚时, 与烯丙基封端的 *a*PS 相比, 使用十一烯基封端的 *a*PS, 制得的共聚物的接枝密度和 *a*PS 含量都较高, 这主要是由于后者的双键移动性比前者好些, 易于靠近活性中心。

Cramail^[172] 利用不同催化剂催化 *a*PS 与降冰片烯的共聚合反应, 合成了一种新的主链为聚降冰片烯、侧链为无规聚苯乙烯的接枝共聚物(见图 23)。同时发现, 在 Brookhart 型的催化体系下, *a*PS 的转化率很低, 而使用一些结构简单的催化剂, 如 $\text{Ni}(\text{St})_2$ 或 $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 反而可获得侧链 *a*PS 含量高达 43% (w t) 的接枝共聚物。

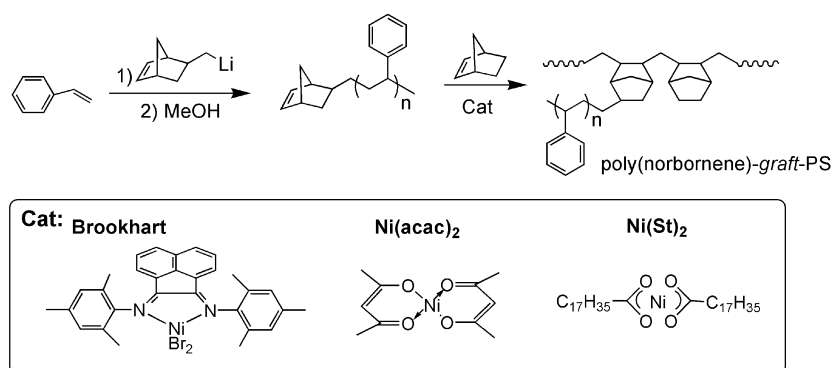


图 23 利用大分子单体法制备聚降冰片烯接枝无规聚苯乙烯共聚物

Figure 23 Preparation of poly(norbornene)-grafted atactic polystyrene using macromonomer approach

Villar^[173] 采用具有优异机械性能和生物相容性的乙烯基封端聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为大分子单体, 在 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化下与乙烯共聚, 制得 PE-*g*-PDMS 接枝共聚物。FTIR、SEM-EDX、 ^1H NMR 和 GPC 的结果都表明接枝共聚物的合成, 但共聚物中 PDMS 的含量很低(0.67% (w t))。

2.2.2 利用聚烯烃大分子单体制备聚烯烃接枝共聚物 从前面介绍聚烯烃嵌段共聚物的合成进展可知, 通过活性配位聚合或者配位聚合中可控的链转移反应, 能有效地将可聚合基团引入聚烯烃链端, 获得聚烯烃大分子单体, 但目前利用聚烯烃大分子单体来合成聚烯烃接枝共聚物的报道并不多见^[174]。

Matyjaszewski 和 Brookhart^[175] 结合活性配位聚合和 ATRP 两种活性聚合技术成功合成了主链为聚丙烯酸正丁酯、侧链为支化聚乙烯的接枝共聚物。他们首先利用含甲基丙烯酸酯配位的 α -二亚胺合镍催化剂在低温(6 °C)和高的乙烯压力(400 psig)下实现乙烯活性聚合, 得到高支化度、窄分子量分布($\text{PDI} < 1.1$)的甲基丙烯酸酯封端聚乙烯, 然后, 在 $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ 催化下进行聚乙烯大分子单体和丙烯酸正丁酯的共聚合反应, 合成聚丙烯酸正丁酯接枝支化聚乙烯共聚物(见图 24)。制得的共聚物分子量分布也较窄($\text{PDI} = 1.4 \sim 1.6$), 反映了在该体系下 ATRP 聚合是可控的。原子力显微镜可观察到这种共聚物自组装形成的圆柱状纳米结构。

随后, Matyjaszewski^[176] 利用 CCTP 聚合反应, 经一系列化学反应后, 获得线性的甲基丙烯酸酯封端的聚乙烯大分子单体(图 25), 后与丙烯酸正丁酯进行 ATRP 共聚合反应, 聚合后经丙酮抽提将未反应的大分子单体从产物中除去, 得到聚丙烯酸正丁酯接枝聚乙烯共聚物。虽然利用活性聚合, 可以获得分子量分布窄的共聚物, 但所得聚合物的产量都很低。

Shiono 等^[177] 利用 CGC-Ti 催化剂进行乙烯与 *a*PP 大分子单体共聚合反应, 制备 PE-*g*-*a*PP 接枝共聚物, 而乙烯基封端 *a*PP 是由 $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化丙烯聚合中 β -甲基链转移反应所得到, 用己烷抽提

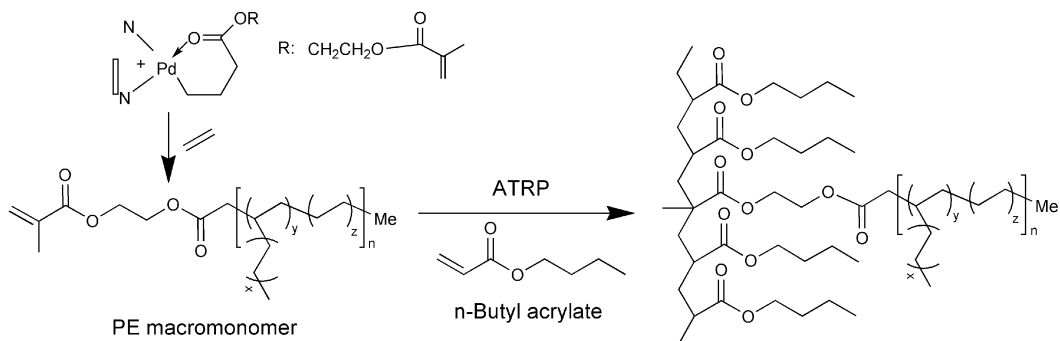


图 24 结合活性烯烃配位聚合和 ATRP 制备聚烯烃接枝共聚物

Figure 24 Preparation of polyolefin graft copolymers by a combination of living olefin coordination polymerization and ATRP through macromonomer approach

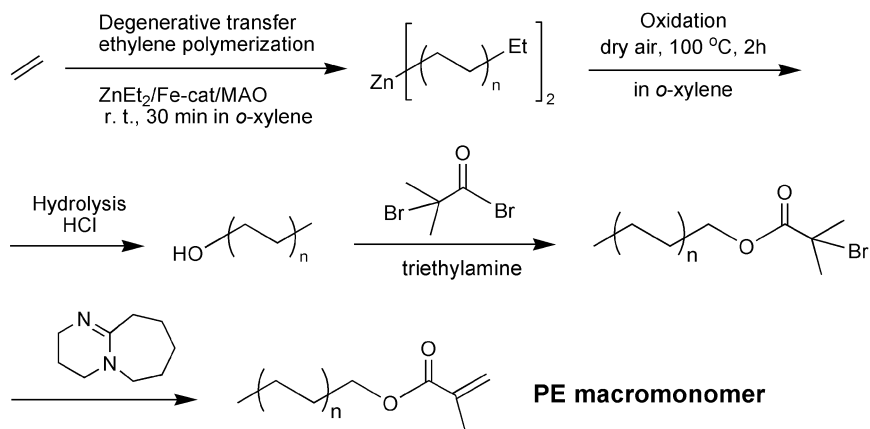


图 25 通过活性聚合制备线性聚乙烯大分子单体

Figure 25 Preparation of linear PE macromonomer using living coordination polymerization

可将未反应的 *aPP* 从产物中除去。这种大分子单体还用来与丙烯在 *rac*-Me₂Si(2-MeBenzInd)₂ZrCl₂ 催化下进行共聚合反应, 生成 *iPP-g-aPP* 接枝聚合物^[178], 所得接枝聚合物具有 *iPP* 链段较高的熔点。利用配位共聚合方法所制得的聚合物产量较高, 不过共聚物中 *aPP* 的含量都很低($< 5\text{mol}\%$)。

Mülhaupt^[179] 最近合成一种新型的侧链为具有立构规整性的等规聚苯乙烯 (*iPS*) 聚烯烃接枝共聚物。乙烯基封端 *iPS* 是通过钛催化剂在 1,9-癸二烯的存在下进行苯乙烯聚合而制得, 随后这种大分子单体在茂金属催化剂催化下与辛烯和乙烯进行三元共聚合反应。聚合后, 经溶解-沉淀法将未反应大分子单体除去, 得到主链为乙烯-辛烯共聚物、侧链为 *iPS* 的接枝共聚物。这是关于接枝链为具有立构规整性的聚合物接枝共聚物的首次报道。使用不同催化剂可制得 *iPS* 含量高度可调 (4~78wt%) 的接枝共聚物, 而 *iPS* 含量高于 20%(wt) 的共聚物同时具有乙烯-辛烯共聚物链段和 *iPS* 链段的结晶性, 且保持 *iPS* 较高的熔点 ($T_m \approx 210^\circ\text{C}$)。

3 梳型/星型聚烯烃的合成

除了嵌段和接枝这两种经典的拓扑结构的聚烯烃被大量合成和广泛研究外, 其它更为有趣的结构如梳型和星型聚合物的合成在烯烃配位聚合领域方兴未艾。

3.1 梳型聚烯烃的合成

梳型聚合物(也称为分子刷)多通过大分子单体的均聚反应而制得。由于主链上每个单体单元都连接一个聚合物链, 梳型聚合物具有极高支化度和紧密结构的特点, 根据主链和接枝链长度的不同, 这种聚

合物在溶液状态下会呈现不同的构型,如星型、梳型或棒型等^[160]。目前,随着烯烃配位聚合催化剂日新月异的发展以及聚合技术的不断改进,利用配位聚合反应合成梳型聚烯烃的例子也逐见报道。

Endo^[180] 利用 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化体系进行苯乙烯基封端的聚异戊二烯大分子单体的均聚反应,合成梳型间规聚异戊二烯。尽管大分子单体的转化率只有 8%,但聚合后,产物的数均分子量从原来 1320 增大到 15500g/mol。不过文献中没有给出从产物中分离未参与聚合的大分子单体的方法。

随后, Lutz^[170, 181, 182] 研究单茂钛催化剂类型和可聚合基团不同的 αPS 大分子单体对大分子单体转化率的影响,发现与 CpTiCl_3 催化剂相比, Cp^*TiCl_3 和 CpTiF_3 催化 αPS 均聚反应,得到的梳型聚合物 $\text{poly}(\alpha\text{PS})$ 的聚合度显著增加。而利用苯乙烯基封端的 αPS 进行均聚,更能获得聚合度高达 40 的 $\text{poly}(\alpha\text{PS})$ (侧链的分子量为 1,000g/mol),但烯丙基或十一烯基封端的大分子单体的均聚活性非常低。

Okuda 和 Schmidt^[183] 报道利用镧系催化剂 $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Cl}(\text{THF})$ 催化甲基丙烯酸酯封端的 αPS 均聚反应,可得到聚合度高达 500 的梳型聚苯乙烯。而在此之前,使用茂金属催化剂进行大分子均聚,没有获得聚合度超过 100 的产物。用原子力显微镜可直接观察到这种高聚合度的梳型聚苯乙烯形成的圆柱梳型结构。

2008 年, Coates 等^[184] 首先使用 FI 催化剂合成乙烯基封端的乙丙共聚物 (PER), 然后利用 α -二亚胺合镍催化剂催化 PER 大分子单体进行均聚反应, 制得梳型聚合物 ($\text{poly}(\text{PER})$), 如图 26 所示。粗产物经多次分级沉淀可除去未反应的 PER。 $\text{poly}(\text{PER})$ 的聚合度在 7~14 之间, 特性粘数和分子量的关系图反映 $\text{poly}(\text{PER})$ 在溶液中呈紧密结构, 且 PER 链越短, 聚合物结构越紧密, 该结果反映了这种聚合度低的梳型聚合物在稀溶液中更倾向于形成类似星型的构型。

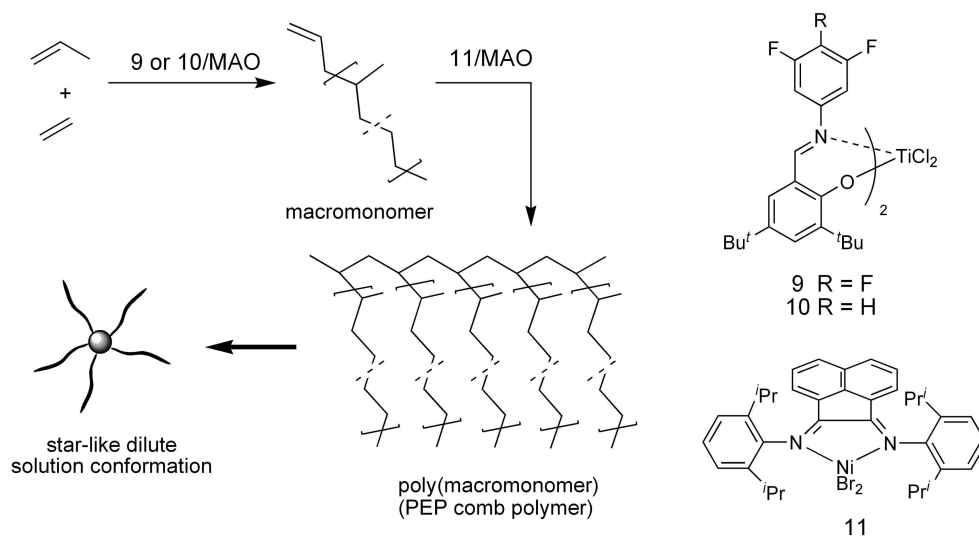


图 26 利用烯烃配位聚合制备梳型乙丙共聚物

Figure 26 Preparation of comb-like ethylene-propylene random copolymers

3.2 星型聚烯烃的合成

星型聚合物是指多个线性聚合物链连接在同一个核上而形成的最简单的支化聚合物, 其中, 核可作为一个原子、小分子或小交联体^[185]。星型聚合物的合成多涉及到活性聚合技术, 包括传统的活性离子聚合到目前处于蓬勃发展中的可控/活性自由基聚合^[186~188]。其中, 利用活性阴离子聚合制备星型聚烯烃早在上世纪 70 年代就已有报道, 并一直不间断地有研究小组对星型聚烯烃的性能, 尤其是流变性能进行研究, 但这些星型聚合物都仅局限于星型聚丁二烯、星型聚异戊二烯和其氢化物即星型乙丙共聚物这几种类型^[189~193]。而至今为止, 基于烯烃配位聚合技术来合成星型聚合物仍少见文献报道。

Kashiwa 等^[194, 195] 利用亚乙烯基封端的 PER, 经氧化和酯化反应转变为甲基丙烯酸酯封端的 PER 大分子单体, 由一种含四个引发基团的 ATRP 引发剂 (见图 27), 引发 PER 大分子单体与 MMA 共聚合

反应,合成一种新型的以 PMMA-g-PER 接枝共聚物为臂的四臂星型聚合物。制得的星型聚合物分子量约为 28,000 g/mol,分子量分布很窄(PDI $\approx$ 1.4),而 PER 的含量为 21~36%(wt)。TEM 和 DSC 结果表明这种星型聚合物的形貌和热性质与同样含量的接枝共聚物不同,前者具有更低的玻璃化转变温度,反映了聚合物的性质与其拓扑结构有关。

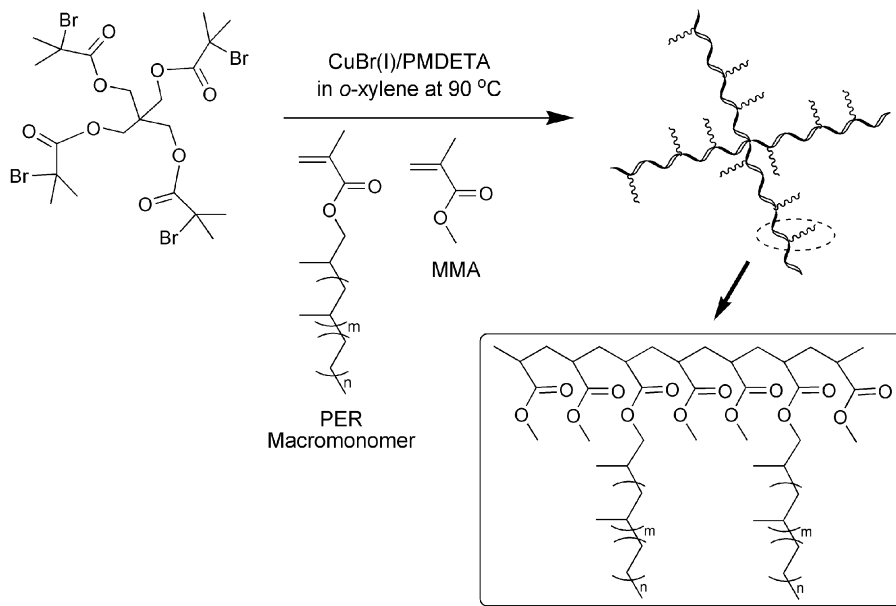


图 27 与 ATRP 结合制备星型聚烯烃共聚物

Figure 27 Star polyolefin copolymers from polyolefin macromonomer and ATRP

2009 年, Ye^[196] 首次报道利用活性烯烃配位聚合一步法合成出星型聚乙烯。如图 28 所示,首先利用含乙腈配位 α -二亚胺合钼配合物与三丙烯酸酯类化合物反应,合成一种三核的 α -二亚胺合钼催化剂,然后在低温(5 °C)和高的乙烯压力(400 psig)下,实现乙烯活性聚合,制得三臂星型聚乙烯。用带有光散射检测器的 GPC 跟踪聚合反应,随聚合时间延长,产物的分子量显著增加,分子量分布稍微变宽(PDI=1.08~1.28),且在低分子量部分出现小肩峰,这是由于聚合过程中一些活性中心失活或发生链转移反应所造成的,不过,经分级沉淀法可将低分子量部分的产物除去,获得分子量分布更窄(PDI=1.05~1.12)的三臂星型聚乙烯。特性粘数和分子量的关系图表明了星型聚乙烯与线性聚合物相比具有更紧密的构型,反映了星型聚合物的特征。

4 本课题组在拓扑聚烯烃合成领域的最新研究进展

具有特定拓扑结构聚合物的合成一直是高分子合成领域的一个重要研究内容,而链端反应性聚烯烃在构筑拓扑结构聚烯烃上显出其不可比拟的优势。最近,我们课题组在具有高度等规定向能力的 *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂/MAO 催化体系所催化的丙烯聚合反应中,通过控制聚合条件,实现聚合物链选择性地对双苯乙烯单体的链转移反应,合成出一种新的苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯。以这种苯乙烯基封端反应性聚丙烯为结构单元,构筑了两种拓扑结构(接枝和星型)的聚丙烯共聚物:一是在 CpTiCl₃/MAO 催化下,与苯乙烯小分子进行配位聚合,合成了以间规聚苯乙烯为主链、等规聚丙烯为侧链的接枝共聚物(sPS-g-iPP);二是选择性地链端苯乙烯基上进行氯化取代反应,定量地将叠氮基团引入等规聚丙烯链端,再与多炔基偶合剂进行点击反应,合成了星型等规聚丙烯。

4.1 苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯的催化合成^[197]

为了实现聚丙烯链可控地向对二乙烯基苯(DVB)或 1,2-二-(4-乙烯基苯)乙烷(DVPE)的链转移反应,我们选择具有高度等规定向能力的 *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ 催化剂,本课题组曾详细研究了这种催化剂的各种链转移反应速率,研究发现:在聚合温度较低($\leq$ 30 °C)下,向 β -甲基和 β -H 链转移

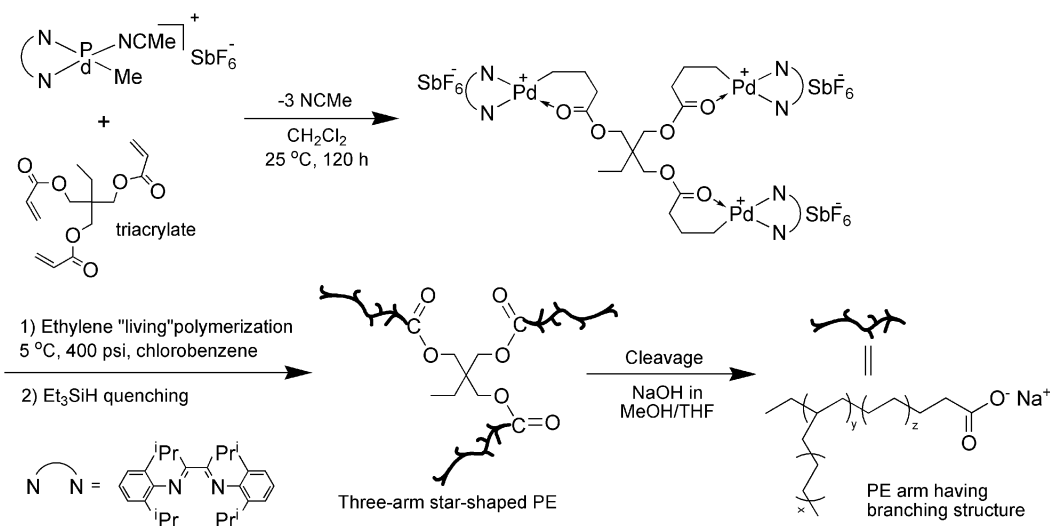


图 28 利用活性乙烯配位聚合制备三臂星型聚乙烯

Figure 28 Tri-armed star PE from living coordination polymerization

速率很小,主要是向三甲基铝发生链转移反应,在这里,我们以除去三甲基铝的 MAO 作为助催化剂,来避免向三甲基铝的链转移反应。同时,这种催化剂不能催化苯乙烯类均聚、及其与丙烯共聚的反应。所得的聚合物进行 ^1H NMR表征分析(见图 29 和图 30),结果发现:聚合物链向 $\beta-H$ 或 $\beta-CH_3$ 链转移所生成的亚乙烯基或乙烯基的链端结构没有检测到,而只有向 DVB 或 DVPE 发生链转移所形成的苯乙烯基结构。

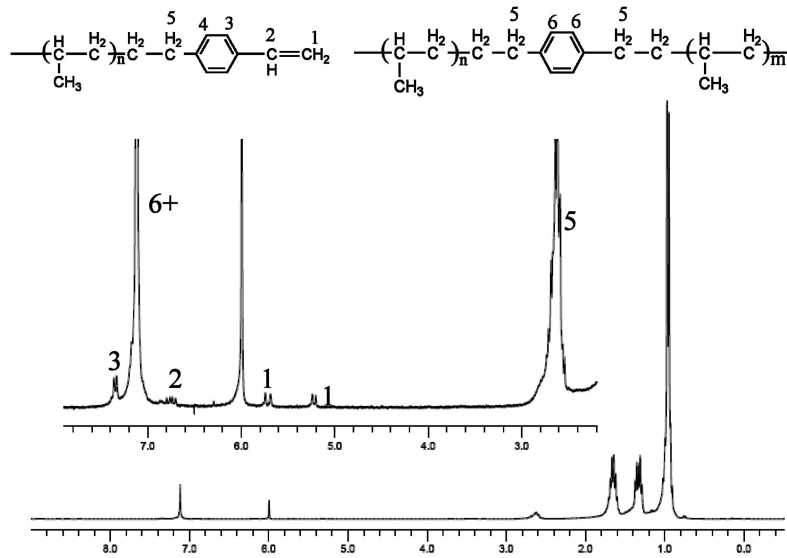


图 29 由 DVB 合成的苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯核磁氢谱

Figure 29 Typical ^1H NMR spectrum of styrl-capped iPP from using DVB as chain transfer agent

研究还发现, 聚合物 ^1H NMR 谱图的积分显示苯环与苯乙烯基双键的摩尔比大于 1, 其中, 对二乙烯基苯为链转移剂, 所得聚合物中苯环的摩尔含量约为双键的 4 倍; DVPE 为链转移剂时苯环的摩尔含量约为双键的 2 倍, 这都预示着链转移剂以一个双键插入增长链后, 另一个双键除作为链端结构存在外, 还会以某种方式参与共聚。我们用氘气作为标识分子, 结合碳谱技术对其聚合机理进行研究。图 31 是在相同聚合条件, 分别在氢气和氘气存在下, 对二乙烯基苯为链转移剂所得聚丙烯的碳谱图。在碳谱中, 与

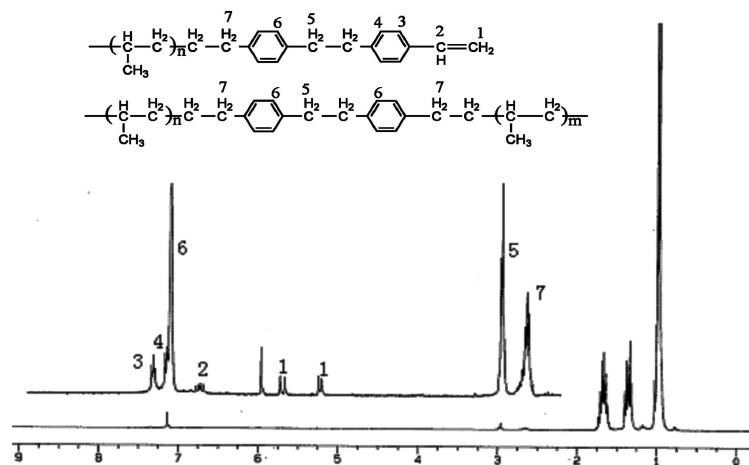


图 30 由 DVPE 合成的苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯核磁氢谱

Figure 30 Typical ^1H NMR spectrum of styrene-capped iPP from using DVPE as chain transfer agent

氘原子相连的碳原子由于没有完全去偶而产生裂分,从图中明显看出氘代产物中 1 和 5 位的碳原子吸收峰被裂分为典型三重峰,反映了这两组不同化学环境的碳原子都与亚甲基结构相连,与图中结构 3 (Stru. 3)所示,表明对二乙烯基苯还会以两个双键都加成方式存在聚合物链中。同时还发现共聚物存在两种端基结构,即苯乙烯基团和由 Zr-H 配合物催化丙烯 1,2-插入生成的 2-甲基戊基(图中 Stru. 1 和 Stru. 2),且两者含量相近(苯乙烯基的含量为 0.51%,而 2-甲基戊基的为 0.42%),说明每条聚丙烯链的链端含有一个苯乙烯基团。

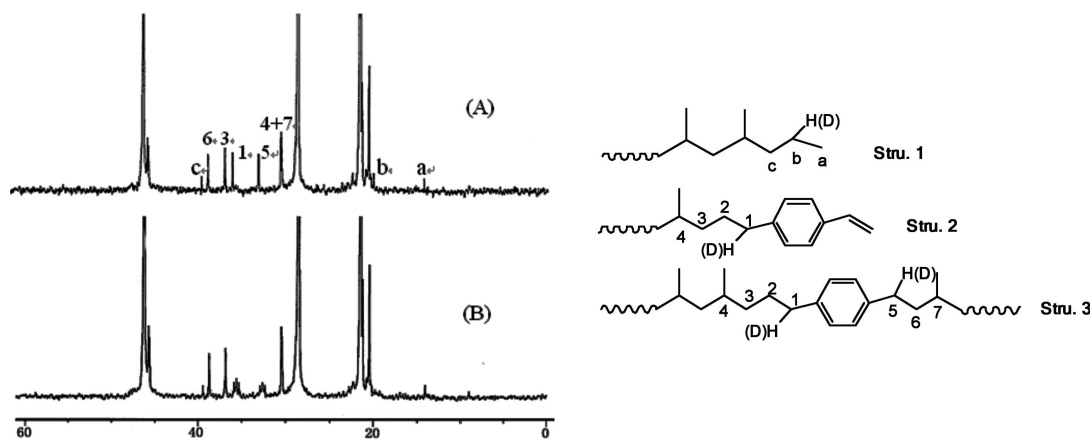


图 31 由 DVB 合成的苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯核磁碳谱

(A) 聚合物在氢气存在下得到; (B) 聚合物在氘气存在下得到。

Figure 31 Typical ^{13}C NMR spectra of styrene-capped iPP from using DVB as chain transfer agent

(A) Obtained in the presence of hydrogen; (B) Obtained in the presence of deuterium.

我们提出其聚合机理来解释 2-甲基-4-苯基丁基结构的形成,见图 32。对二乙烯基苯一个双键插入活性中心时,另一双键由于共轭原因,在电子效应上,与金属中心存在一定络合作用,聚丙烯链(III)末端的苯乙烯双键原位与 Zr-H 配位,而由于聚合物链的庞大位阻,链(III)以非正常的 1,2-方式插入 Zr-H 中,形成活性中心(IV),继续催化聚合物链的增长,同时更多对二乙烯基苯参与共聚;当聚合物链增长到一定程度,活性中心周围位阻增加到足以阻止对二乙烯基苯的另一双键原位插入 Zr-H 时,将得到以苯乙烯基团封端的聚丙烯链(V)。由此可见,链转移剂以两个双键都加成方式存在链中的结构(如图 1 和图 2所示),是因为其在特定的催化环境下,产生独特 1,2-插入方式所形成的。这也很好解释为什么

DVPE 为链转移剂时得到聚合物的分子量比 DVB 为链转移剂所制得的小, 因为 DVPE 中两个双键间的位置阻大, DVPE 的一个双键插入后, 另一双键由于位阻原因, 不易于原位插入 Zr-H 中, 相应地, 聚合物链较容易因 DVPE 的插入而终止, 得到分子链较短的以苯乙烯基团封端的聚丙烯链。

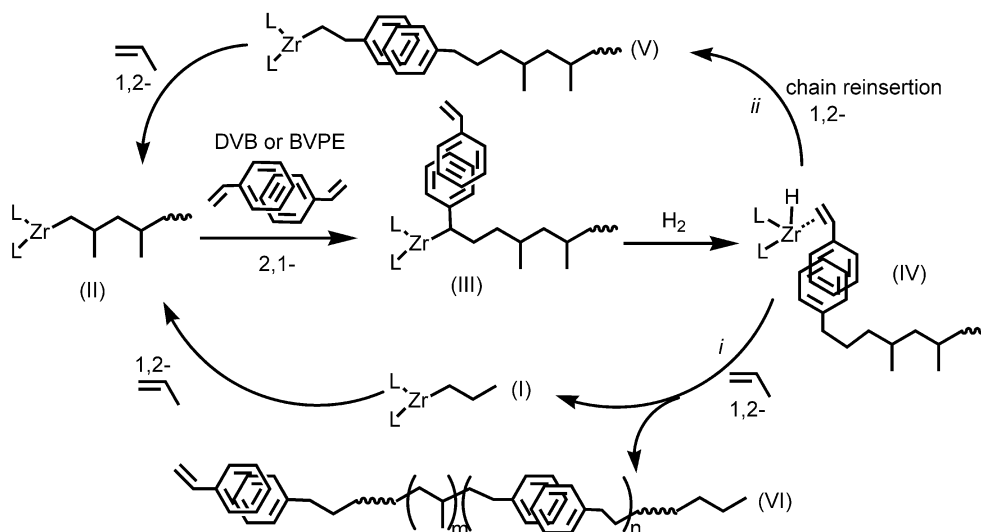


图 32 苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯聚合过程

Figure 32 Path for synthesis of styryl-capped iPP

聚合结果和对产物结构的分析都充分表明, 在 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{dMAO}$ 催化体系催化丙烯聚合反应中, 实现可控地向对二乙烯基苯或 1, 2-二-(4-乙烯基苯)乙烷的链转移反应, 制备了一系列不同分子量的苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯。

4.2 以间规聚苯乙烯为主链、等规聚丙烯为侧链的接枝共聚物(*s*PS-*g*-iPP)的合成^[198]

由 1986 年 Ishihara 等报道间规聚苯乙烯的合成以来, 间规聚苯乙烯由于具有高熔点($\geq 255^\circ\text{C}$), 化学稳定性好和优异机械性能等特点而引起科研工作者极大兴趣。我们希望通过配位共聚合反应, 将等规聚丙烯和间规聚苯乙烯这两种性能优良的高分子接在同一分子上, 制备出一种新的主侧链同时具有结晶性的聚合物。

我们用 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化体系来研究反应性等规聚丙烯和苯乙烯的共聚合, 因为 CpTiCl_3 不仅具有较高的间规定向能力, 而且由于配体结构开放, 有利于大分子单体与活性中心的配位。在 60°C 下, $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化苯乙烯与反应性等规聚丙烯(分子量为 1.10×10^4)共聚, 并将所得产物用氯仿抽提, 将未反应的聚丙烯从产物中分离出来, 得到纯的接枝共聚物。图 33b 为溶于氯仿部分的接枝共聚物的 $^1\text{H NMR}$ 谱图, 图中明显看到聚苯乙烯和聚丙烯的特征吸收峰, 且在 $\delta = 5.20 \sim 5.80$ 处没有发现聚丙烯链端的苯乙烯基($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$)的特征峰。通过积分和侧链的分子量, 可算出接枝密度, 即每 1000 个苯乙烯单元含有聚丙烯链的个数($n = 1000$)。而不溶氯仿部分的产物 $^1\text{H NMR}$ 谱图是典型的聚丙烯氢谱图, 且含有链端苯乙烯基团, 反映不溶氯仿部分的产物是未反应聚丙烯, 说明通过氯仿抽提, 能将未反应的聚丙烯从产物中分离出来, 得到纯的接枝共聚物。

对接枝共聚物进行 DSC 表征, 发现共聚物即存在间规聚苯乙烯和等规聚丙烯的熔点, 也含有各自的结晶峰。而由表 2 数据看出, 共聚物中聚苯乙烯和聚丙烯组分的熔点和结晶度都明显比各自均聚物的低, 这主要是由于接枝点的存在, 阻碍聚苯乙烯和聚丙烯链段的运动, 导致它们结晶不完善。有意思的是, 主链聚苯乙烯的过冷度很大($\Delta T \cong 85^\circ\text{C}$)反映了共聚物在熔融状态时出现独立微相, 造成主链聚苯乙烯的结晶由均相成核引起, 这种由于微相分离引起均相成核的现象在嵌段共聚物中已被人们广泛研究, 而在接枝共聚物中鲜见报道。

通过改变聚合条件, 包括聚合温度、苯乙烯浓度及反应性聚丙烯的分子量和浓度, 可制备出一系列不

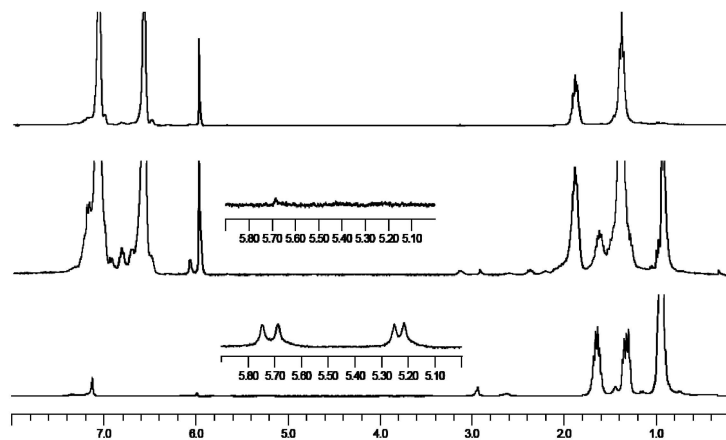


图 33 (a) sPS, (b) 溶于氯仿部分的接枝共聚物以及(c) 苯乙烯封端聚丙烯的 ^1H NMR 谱图

Figure 33 ^1H NMR spectra of (a) sPS, (b) graft copolymer soluble in chloroform, and (c) styryl-capped iPP

同接枝密度和接枝长度的接枝共聚物, 并研究不同组成的共聚物对其热性能及结晶性能的影响。

4.3 星型等规聚丙烯的合成^[99]

星型聚合物是一种很有研究和应用价值的聚合物材料, 结构明确的星型聚合物为支化聚合物的结构与性质之间关系的理解提供很好的研究模型, 且本身具有紧密结构、球形和大表面积等特点, 使其在各种状态(固态、熔融态及溶液里)下都呈现独特性质和行为。但由于星型聚合物在合成上存在很大困难, 尤其是星型聚烯烃的合成, 直至目前为止, 星型聚烯烃的研究仅局限于星型聚丁二烯、星型聚异戊二烯和它们的氢化物以及星型乙丙共聚物。

在这里, 我们用先臂后核的方法, 结合高效的点击反应(click chemistry)合成出星型等规聚丙烯。利用上述制得的反应性等规聚丙烯, 选择性地链端苯乙烯基团上进行氯化反应后, 再与叠氮钠发生取代反应, 定量地将叠氮基团引入等规聚丙烯链端, 然后与多炔基偶合剂进行点击反应, 合成星型等规聚丙烯。图 34 为三臂的星型等规聚丙烯的合成路线图。

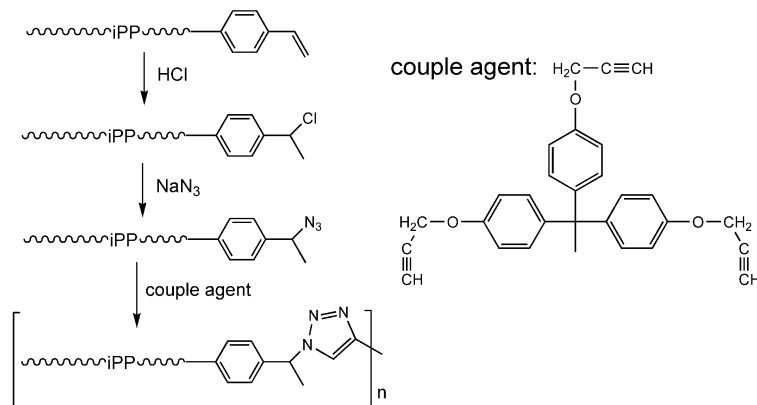


图 34 三臂星型等规聚丙烯的合成

Figure 34 Synthesis of tri-armed star iPP

反应性等规聚丙烯(分子量为 1.60×10^4)的端基苯乙烯基的氯化反应通过与氯化氢发生加成反应来实现, 这是个很经典的反应。选择对聚合物有很好溶胀效果的 1, 1, 2, 2-四氯乙烷作溶剂, 持续通入由盐酸滴入浓硫酸产生的氯化氢气体于反应体系中, 8h 后苯乙烯基被定量转化为苄基氯。以二甲苯作溶剂, 在 $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ 催化下, 将上述得到的叠氮基封端的等规聚丙烯, 与 1, 1, 1-三(4-炔丙氧基苯基)乙烷偶合剂进行点击反应, 并用核磁氢谱研究该反应效率, 图 35 为不同反应时间下反应产物的 ^1H NMR 谱图, 叠氮基团的转化率通过未反应的叠氮基摩尔含量与新生成的 1, 2, 3-三唑摩尔含量计算得到, 研究

发现: 仅反应 20min, 新生成的 1, 2, 3-三唑基团相对应的特征峰在 $\delta=5.17, 5.64\text{ppm}$ 处就明显出现; 反应 1h, 叠氮基团的转化率已达 83%; 反应 5h 后, 与叠氮基团对应的吸收峰($\delta=4.42$)没有检测到, 而只有与 1, 2, 3-三唑基团相对应的特征峰($\delta=5.17, 5.64$), 反映了由一价铜离子催化叠氮与炔基的环加成反应高效且选择性高, 体现出点击反应本身特点, 说明通过苯乙烯封端的聚丙烯结合点击化学是合成星形聚丙烯的有效方法。

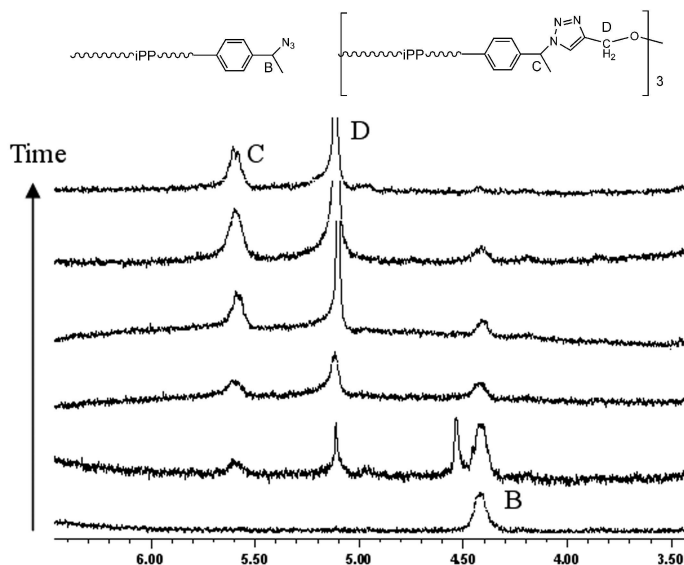


图 35 不同反应时间下点击反应产物的 ^1H NMR 谱图
(0min, 20min, 40min, 1h, 2h, 5h)

Figure 35 ^1H NMR spectra of click products at different reaction times (0, 20min, 40min, 1h, 2h, 5h)

5 结语

高分子化学的发展为具有拓扑结构聚烯烃的合成提供了工具, 今后在注重开发新型烯烃聚合催化剂, 深入探索聚合反应机理和途径的同时, 聚烯烃科学家应注意将高分子化学的最新进展结合进新型聚烯烃结构的构建中, 设计和合成具有特定拓扑结构的聚烯烃高分子, 进一步发掘聚烯烃这一量大面广的通用高分子材料的性能, 开拓其新的应用领域, 从而极大丰富聚烯烃品种, 使这种具有良好性能的高分子材料更好地为人类服务。在多样的拓扑结构的聚烯烃的合成方法中, 以苯乙烯封端反应性聚烯烃为模块构建拓扑结构聚烯烃的新思路, 为拓扑结构聚烯烃的合成提供了一种高效、易行的新选择。

参考文献:

- [1] Coates G W. Chem Rev, 2000, 100(4): 1223 ~ 1252
- [2] Resconi L, Cavallo L, Fait A, Piemontesi F. Chem Rev, 2000, 100(4): 1253 ~ 1346
- [3] Gibson V C, Spitzmesser S K. Chem Rev, 2002, 103(1): 283 ~ 316
- [4] Wang B. Coord Chem Rev, 2006, 250(1~2): 242 ~ 258
- [5] Chum P S, Swogger K W. Prog Polym Sci, 2008, 33(8): 797 ~ 819
- [6] Chung T C, Janvikul W. J Organomet Chem, 1999, 581(1-2): 176 ~ 187
- [7] Sain M M, Kokta B V. J Appl Polym Sci, 1993, 48(12): 2181 ~ 2196
- [8] Sathe S N, Devi S, Rao G S S, Rao K V. J Appl Polym Sci, 1996, 61(1): 97 ~ 107
- [9] Sundardi F. J Appl Polym Sci, 1978, 22(11): 3163 ~ 3176
- [10] Lei J, Gao J, Zhou R, Zhang B, Wang J. Polym Int, 2000, 49(11): 1492 ~ 1495
- [11] Gahleitner M. Prog Polym Sci, 2001, 26(6): 895 ~ 944
- [12] Read D J, Soares J B P. Macromolecules, 2003, 36(26): 10037 ~ 10051
- [13] Klimke K, Parkinson M, Piel C, Kaminsky W, Spiess H W, Wilhelm M. Macromol Chem Phys, 2006, 207(4): 382 ~ 395

- [14] Gotsis A D, Zeevenhoven B L F, Tsenoglou C J J. *Rheol*, 2004, 48(4): 895 ~ 914
- [15] Hustad P D, Marchand G R, Garcia-Meitin E I, Roberts P L, Weinhold J D. *Macromolecules*, 2009, 42(11): 3788 ~ 3794
- [16] Doi Y, Ueki S, Keii T. *Macromolecules*, 1979, 12(5): 814 ~ 819
- [17] Coates G W, Hustad P D, Reinartz S. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(13): 2236 ~ 2257
- [18] Domski G J, Rose J M, Coates G W, Bolig A D, Brookhart M. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(1): 30 ~ 92
- [19] Saito J, Mitani M, Mohri J, Yoshida Y, Matsui S, Ishii S, Kojoh S, Kashiwa N, Fujita T. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(15): 2918 ~ 2920
- [20] Mitani M, Mohri J-I, Yoshida Y, Saito J, Ishii S, Tsuru K, Matsui S, Furuyama R, Nakano T, Tanaka H, Kojoh S-I, Matsugi T, Kashiwa N, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(13): 3327 ~ 3336
- [21] Furuyama R, Mitani M, Mohri J-I, Mori R, Tanaka H, Fujita T. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1546 ~ 1552
- [22] Gottfried A C, Brookhart M. *Macromolecules*, 2003, 36(9): 3085 ~ 3100
- [23] Pan L, Hong M, Liu J Y, Ye W P, Li Y S. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4391 ~ 4393
- [24] Matsugi T, Matsui S, Kojoh S-I, Takagi Y, Inoue Y, Nakano T, Fujita T, Kashiwa N. *Macromolecules*, 2002, 35(13): 4880 ~ 4887
- [25] Fujita M, Coates G W. *Macromolecules*, 2002, 35(26): 9640 ~ 9647
- [26] Yoshida Y, Mohri J-I, Ishii S-I, Mitani M, Saito J, Matsui S, Makio H, Nakano T, Tanaka H, Onda M, Yamamoto Y, Mizuno A, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(38): 12023 ~ 12032
- [27] Yu S M, Mecking S. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(40): 13204 ~ 13205
- [28] Cai Z, Nakayama Y, Shiono T. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(6): 525 ~ 529
- [29] Kaita S, Hou Z, Wakatsuki Y. *Macromolecules*, 2001, 34(6): 1539 ~ 1541
- [30] Yoon J, Mathers R T, Coates G W, Thomas E L. *Macromolecules*, 2006, 39(5): 1913 ~ 1919
- [31] Jeon Y-M, Park S J, Heo J, Kim K. *Organometallics*, 1998, 17(15): 3161 ~ 3163
- [32] Keaton R J, Jayaratne K C, Henningsen D A, Koterwas L A, Sita L R. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(25): 6197 ~ 6198
- [33] Zhang Y, Keaton R J, Sita L R. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(30): 9062 ~ 9069
- [34] Jayaratne K C, Keaton R J, Henningsen D A, Sita L R. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(42): 10490 ~ 10491
- [35] Killian C M, Tempel D J, Johnson L K, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(46): 11664 ~ 11665
- [36] Doi Y, Suzuki S, Soga K. *Macromolecules*, 1986, 19(12): 2896 ~ 2900
- [37] Tian J, Hustad P D, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(21): 5134 ~ 5135
- [38] Hustad P D, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(39): 11578 ~ 11579
- [39] Cai Z, Nakayama Y, Shiono T. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2031 ~ 2033
- [40] Busico V, Cipullo R, Friederichs N, Ronca S, Talarico G, Togrou M, Wang B. *Macromolecules*, 2004, 37(22): 8201 ~ 8203
- [41] Edson J B, Wang Z G, Kramer E J, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(14): 4968 ~ 4977
- [42] Nishii K, Shiono T, Ikeda T. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(10): 1029 ~ 1032
- [43] Cai Z G, Nakayama Y, Shiono T. *Macromolecules*, 2008, 41(17): 6596 ~ 6598
- [44] Hotta A, Cochran E, Ruokolainen J, Khanna V, Fredrickson G H, Kramer E J, Shin Y W, Shimizu F, Cherian A E, Hustad P D, Rose J M, Coates G W. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103(42): 15327 ~ 15332
- [45] Rose J M, Deplace F, Lynd N A, Wang Z G, Hotta A, Lobkovsky E B, Kramer E J, Coates G W. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9548 ~ 9555
- [46] Harney M B, Zhang Y, Sita L R. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(15): 2400 ~ 2404
- [47] Doi Y, Watanabe Y, Ueki S, Soga K. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1983, 4(8): 533 ~ 537
- [48] Doi Y, Koyama T, Soga K. *Makromol Chem - Macromol Chem Phys*, 1985, 186(1): 11 ~ 15
- [49] Busico V, Cipullo R, Friederichs N, Ronca S, Togrou M. *Macromolecules*, 2003, 36(11): 3806 ~ 3808
- [50] Furuyama R, Saito J, Ishii S, Makio H, Mitani M, Tanaka H, Fujita T. *J Organomet Chem*, 2005, 690(20): 4398 ~ 4413
- [51] Makio H, Kashiwa N, Fujita T. *Adv Synth Catal*, 2002, 344(5): 477 ~ 493
- [52] Matsugi T, Fujita T. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(6): 1264 ~ 1277
- [53] Mason A F, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(50): 16326 ~ 16327
- [54] Natta G. *J Polym Sci*, 1959, 34(127): 531 ~ 549
- [55] Cai Z, Ikeda T, Akita M, Shiono T. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8135 ~ 8139
- [56] Cherian A E, Rose J M, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(40): 13770 ~ 13771
- [57] Sita Lawrence R. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(14): 2464 ~ 2472
- [58] Van Meurs M, Britovsek G J P, Gibson V C, Cohen S A. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(27): 9913 ~ 9923
- [59] Britovsek G J P, Cohen S A, Gibson V C, Van Meurs M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(34): 10701 ~ 10712
- [60] Kempe R. *Chem Eur J*, 2007, 13(10): 2764 ~ 2773

- [61] Pelletier J F, Mortreux A, Olonde X, Bujadoux K. *Angew Chem Int Ed*, 1996, 35(16): 1854 ~ 1856
- [62] Lopez R G, Boisson C, D'Agosto F, Spitz R, Boisson F, Gignes D, Bertin D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45(13): 2705 ~ 2718
- [63] Briquel R, Mazzolini J, Bris T L, Boyron O, Boisson F, Delolme F, D'Agosto F, Boisson C, Spitz R. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(48): 9311 ~ 9313
- [64] Li T, Wang W J, Liu R, Liang W H, Zhao G F, Li Z, Wu Q, Zhu F M. *Macromolecules*, 2009, 42(11): 3804 ~ 3810
- [65] Zintl M, Rieger B. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(3): 333 ~ 335
- [66] Wang H P, Khariwala D U, Cheung W, Chum S P, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2852 ~ 2862
- [67] Hustad P D, Kuhlman R L, Arniola D J, Carnahan E M, Wenzel T T. *Macromolecules*, 2007, 40(20): 7061 ~ 7064
- [68] Xiao A G, Wang L, Liu Q Q, Yu H J, Wang J J, Huo J, Tan Q H, Ding J H, Ding W B, Amin A M. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 1834 ~ 1837
- [69] Alfano F, Boone H W, Busico V, Cipullo R, Stevens J C. *Macromolecules*, 2007, 40(22): 7736 ~ 7738
- [70] Chung T C. *Prog Polym Sci*, 2002, 27(1): 39 ~ 85
- [71] Dong J-Y, Hu Y. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1 ~ 2): 47 ~ 65
- [72] Godoy Lopez R, D'Agosto F, Boisson C. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(4): 419 ~ 454
- [73] Xu G, Chung T C. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(28): 6763 ~ 6764
- [74] Lin W, Dong J, Chung T C M. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8452 ~ 8457
- [75] Fu P-F, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(43): 10747 ~ 10748
- [76] Koo K, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(16): 4019 ~ 4020
- [77] Koo K, Fu P-F, Marks T J. *Macromolecules*, 1999, 32(4): 981 ~ 988
- [78] Amin S B, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(10): 2938 ~ 2953
- [79] Koo K, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(38): 8791 ~ 8802
- [80] Kang K K, Shiono T, Ikeda T. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 1231 ~ 1233
- [81] Naga N, Mizunuma K. *Polymer*, 1998, 39(21): 5059 ~ 5067
- [82] Mogstad A-L, Waymouth R M. *Macromolecules*, 1994, 27(8): 2313 ~ 2315
- [83] Ringelberg S N, Meetsma A, Hessen B, Teuben J H. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(25): 6082 ~ 6083
- [84] Kawaoka A M, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(40): 12764 ~ 12765
- [85] Kawaoka A M, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(17): 6311 ~ 6324
- [86] Amin S B, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(33): 10102 ~ 10103
- [87] Weng W, Markel E J, Dekmezian A H. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(16): 1103 ~ 1107
- [88] Kawahara N, Kojoh S-I, Matsuo S, Kaneko H, Matsugi T, Toda Y, Mizuno A, Kashiwa N. *Polymer*, 2004, 45(9): 2883 ~ 2888
- [89] Cherian A E, Lobkovsky E B, Coates G W. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6259 ~ 6268
- [90] Terao H, Ishii S-I, Saito J, Matsumura S, Mitani M, Nagai N, Tanaka H, Fujita T. *Macromolecules*, 2006, 39(25): 8584 ~ 8593
- [91] Patil A O, Zushima S. *Macromolecules*, 1998, 31(6): 1999 ~ 2001
- [92] Chung T C, Dong J Y. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(21): 4871 ~ 4876
- [93] Kandil U, Chung T C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43(9): 1858 ~ 1872
- [94] Mulhaupt R, Duschek T, Rieger B. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 48 ~ 9317 ~ 332
- [95] Shiono T, Soga K. *Macromolecules*, 1992, 25(13): 3356 ~ 3361
- [96] Shiono T, Akino Y, Soga K. *Macromolecules*, 1994, 27(21): 6229 ~ 6231
- [97] Lu B, Chung T C. *Macromolecules*, 1999, 32(8): 2525 ~ 2533
- [98] Lu B, Chung T C. *Macromolecules*, 1998, 31(17): 5943 ~ 5946
- [99] Inoue Y, Matyjaszewski K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42(3): 496 ~ 504
- [100] Matyjaszewski K, Saget J, Pyun J, Schlogl M, Rieger B. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 2002, A39(9): 901 ~ 913
- [101] Kaneko H, Saito J, Kawahara N, Matsuo S, Matsugi T, Kashiwa N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47(3): 812 ~ 823
- [102] Doi Y, Soga K, Murata M, Ono Y. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1983, 4(12): 789 ~ 793
- [103] Byun D J, Kim S Y. *Macromolecules*, 2000, 33(6): 1921 ~ 1923
- [104] Han C J, Lee M S, Byun D J, Kim S Y. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 8923 ~ 8925
- [105] Fan G, Dong J Y. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 236(1 ~ 2): 246 ~ 252
- [106] Yi Q, Fan G, Wen X, Dong J Y, Han C C. *Macromol React Eng*, 2009, 3(2 ~ 3): 91 ~ 100
- [107] Tzeng F Y, Lin M C, Wu J Y, Kuo J C, Tsai J C, Hsiao M S, Chen H L, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 3073 ~ 3085
- [108] Imuta J I, Kashiwa N, Toda Y. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(7): 1176 ~ 1177
- [109] Matsugi T, Kojoh S I, Kawahara N, Matsuo S, Kaneko H, Kashiwa N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41(24): 3965 ~ 3973

- [110] Jankova K, Kops J, Chen X, Batsberg W. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(4): 219 ~ 223
- [111] Schellekens M A J, Klumperman B, Linde R V D. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(9): 1595 ~ 1601
- [112] Brouwer H D, Schellekens M A J, Klumperman B, Monteiro M J, Geman A L J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38(19): 3596 ~ 3603
- [113] Xu G, Chung T C. *Macromolecules*, 1999, 32(25): 8689 ~ 8692
- [114] Chung T C, Xu G, Lu Y, Hu Y. *Macromolecules*, 2001, 34(23): 8040 ~ 8050
- [115] Lu Y, Hu Y, Wang Z M, Manias E, Chung T C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40(20): 3416 ~ 3425
- [116] Fan G, Dong J Y, Wang Z, Chung T C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44(1): 539 ~ 548
- [117] Lu Y, Hu Y, Chung T C. *Polymer*, 2005, 46(23): 10585 ~ 10591
- [118] Dong J Y, Wang Z M, Hong H, Chung T C. *Macromolecules*, 2002, 35(25): 9352 ~ 9359
- [119] Dong J Y, Chung T C. *Macromolecules*, 2002, 35(5): 1622 ~ 1631
- [120] Tsai J C, Kuo J C, Ho R M, Chung T M. *Macromolecules*, 2006, 39(22): 7520 ~ 7526
- [121] Kuo J C, Lin W F, Yu C H, Tsai J C, Wang T C, Chung T M, Ho R M. *Macromolecules*, 2008, 41(21): 7967 ~ 7977
- [122] Lin W F, Hsiao T J, Tsai J C, Chung T M, Ho R M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46(14): 4843 ~ 4856
- [123] Chung T C, Lu H L, Ding R D. *Macromolecules*, 1997, 30(5): 1272 ~ 1278
- [124] Chung T C, Lu H L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35(3): 575 ~ 579
- [125] Lu H L, Hong S, Chung T C. *Macromolecules*, 1998, 31(7): 2028 ~ 2034
- [126] Lu H L, Chung T C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37(22): 4176 ~ 4183
- [127] Caporaso L, Iudici N, Oliva L. *Macromolecules*, 2005, 38(11): 4894 ~ 4900
- [128] Li C L, Chan S H, Ting C, Jiang G J. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86(4): 1038 ~ 1045
- [129] Zou J, Cao C, Dong J Y, Hu Y, Chung T C. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(20): 1797 ~ 1804
- [130] Cao C, Zou J, Dong J Y, Hu Y, Chung T C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43(2): 429 ~ 437
- [131] Chung T C, Dong J Y. *Macromolecules*, 2002, 35(8): 2868 ~ 2870
- [132] Dong J Y, Hong H, Chung T C, Wang H C, Datta S. *Macromolecules*, 2003, 36(16): 6000 ~ 6009
- [133] Chung T C, Rhubright D. *Macromolecules*, 1994, 27(6): 1313 ~ 1319
- [134] Lu Y Y, Chen S T, Hu Y L, Chung T C. *Acta Polym*, 2003, (3): 437 ~ 441
- [135] Kashiwa N, Matsugi T, Kojoh S I, Kaneko H, Kawahara N, Matsuo S, Nobori T, Imuta J I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41(22): 3657 ~ 3666
- [136] Nomura K, Liu J, Fujiki M, Takemoto J. *Am Chem Soc*, 2007, 129(46): 14170 ~ 14171
- [137] Hakala K, Helaja T, Löfgren B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38(11): 1966 ~ 1971
- [138] Marques M M, Correia S G, Ascenso J R, Ribeiro A F G, Gomes P T, Dias A R, Foster P, Rausch M D, Chien J C W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37(14): 2457 ~ 2469
- [139] Aaltonen P, Fink G, Löfgren B, Seppälä J. *Macromolecules*, 1996, 29(16): 5255 ~ 5260
- [140] Hackmann M, Repo T, Jany G, Rieger B. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199(8): 1511 ~ 1517
- [141] Kim I, Shin Y S, Lee J K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38(9): 1590 ~ 1598
- [142] Chung T C, Rhubright D, Jiang G J. *Macromolecules*, 1993, 26(14): 3467 ~ 3471
- [143] Chung T C, Lu H L, Li C L. *Polym Int*, 1995, 37(3): 197 ~ 205
- [144] Stehling U M, Malmstrom E E, Waymouth R M, Hawker C J. *Macromolecules*, 1998, 31(13): 4396 ~ 4398
- [145] Bowden N B, Dankova M, Wiyatno W, Hawker C J, Waymouth R M. *Macromolecules*, 2002, 35(25): 9246 ~ 9248
- [146] Baumert M, Heinemann J, Thomann R, Mülhaupt R. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(6): 271 ~ 276
- [147] Miwa Y, Yamamoto K, Sakaguchi M, Shimada S. *Macromolecules*, 1999, 32(24): 8234 ~ 8236
- [148] Miwa Y, Yamamoto K, Sakaguchi M, Shimada S. *Macromolecules*, 2001, 34(7): 2089 ~ 2094
- [149] Inoue Y, Matsugi T, Kashiwa N, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2004, 37(10): 3651 ~ 3658
- [150] Okrasa L, Pakula T, Inoue Y, Matyjaszewski K. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282(8): 844 ~ 853
- [151] Liu S, Sen A. *Macromolecules*, 2001, 34(5): 1529 ~ 1532
- [152] Liu S, Sen A. *Macromolecules*, 2000, 33(14): 5106 ~ 5110
- [153] Abbasian M, Rahmani S, Mohammadi R, Entezami A A. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(1): 611 ~ 619
- [154] Schneider Y, Azoulay J D, Coffin R C, Bazan G C. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(32): 10464 ~ 10465
- [155] Matyjaszewski K, Teodorescu M, Miller P J, Peterson M L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38(13): 2440 ~ 2448
- [156] Yamamoto K, Miwa Y, Tanaka H, Sakaguchi M, Shimada S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40(20): 3350 ~ 3359
- [157] Yamamoto K, Tanaka H, Sakaguchi M, Shimada S. *Polymer*, 2003, 44(25): 7661 ~ 7669
- [158] Shin J, Chang A Y, Brownell L V, Racoma I O, Ozawa C H, Chung H Y, Peng S, Bae C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46

- (11); 3533~3545.
- [159] Garcia F G, Pinto M R, Soares B G. *Eur Polym J*, 2002, 38(4): 759~769
- [160] Nikos H, Pitsikalis M, Iatrou H, Pispas S. *Rapid Commun*, 2003, 24(17): 979~1013
- [161] Ito K, Kawaguchi S. *Branched Polymers I*, 1999, Vol 142, p 129~178
- [162] Henschke O, Neubauer A, Arnold M. *Macromolecules*, 1997, 30(26): 8097~8100
- [163] Fonagy T, Schulze U, Komber H, Voigt D, Pionteck J, Ivan B. *Macromonomers*, 2007, 40(5): 1401~1407
- [164] Schulze U, Fonagy T, Komber H, Pompe G, Pionteck J, Ivan B. *Macromolecules*, 2003, 36(13): 4719~4726
- [165] Macko T, Schulze U, Brull R, Albrecht A, Pasch H, Fonagy T, Haussler L, Ivan B. *Chem Phys*, 2008, 209(4): 404~409
- [166] Endo K, Senoo K. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19(11): 563~566
- [167] Endo K, Senoo K. *Polymer*, 1999, 40(21): 5977~5980
- [168] Endo K, Sugita T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42(12): 2904~2910
- [169] Senoo K, Endo K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38(8): 1241~1246
- [170] Lahitte J F, Peruch F, Plentz Meneghetti S, Isel F, Lutz P J. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203(18): 2583~2589
- [171] Lahitte J F, Plentz Meneghetti S, Peruch F, Isel F, Muller R, Lutz P J. *Polymer*, 2006, 47(4): 1063~1072
- [172] Bernard J, Heroguez V, Cramail H. *Polymer*, 2002, 43(26): 7251~7256
- [173] Ciolino A E, Galland G B, Ferreira M L, Villar M A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42(10): 2462~2473
- [174] Kaneyoshi H, Matyjaszewski K. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(1): 3~13
- [175] Hong S C, Jia S, Teodorescu M, Kowalewski T, Matyjaszewski K, Gottfried A C, Brookhart M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40(16): 2736~2749
- [176] Kaneyoshi H, Inoue Y, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5425~5435
- [177] Shiono T, Moriki Y, Ikeda T, Soga K. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198(10): 3229~3237
- [178] Shiono T, Azad S M, Ikeda T. *Macromolecules*, 1999, 32(18): 5723~5727
- [179] Gall B T, McCahill J, Stephan D W, Mulhaupt R. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(18): 1549~1553
- [180] Senoo K, Endo K. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(17): 1244~1247
- [181] Lahitte J F, Kaminsky W, Stojkovic O, Peruch F, Lutz P J. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(10): 1010~1014
- [182] Peruch F, Lahitte J F, Isel F, Lutz P J. *Macromol Symp*, 2002, 183(1): 159~164
- [183] Neiser M W, Okuda J, Schmidt M. *Macromolecules*, 2003, 36(15): 5437~5439
- [184] Rose J M, Mourey T H, Slater L A, Keresztes I, Fetters L J, Coates G W. *Macromolecules*, 2008, 41(3): 559~567
- [185] Gao H, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(4): 317~350
- [186] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H. *Chem Rev*, 2001, 101(12): 3747~3792
- [187] Shohi H, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1991, 24(17): 4926~4931
- [188] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Mays J. *Prog Polym Sci*, 2006, 31(12): 1068~1132
- [189] Graessley W W, Masuda T, Roovers J E L, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1976, 9(1): 127~141
- [190] Carella J M, Gotro J T, Graessley W W. *Macromolecules*, 1986, 19(3): 659~667
- [191] Struglinski M J, Graessley W W, Fetters L J. *Macromolecules*, 1988, 21(3): 783~789
- [192] Fetters L J, Kiss A D, Pearson D S, Quack G F, Vitus F J. *Macromolecules*, 1993, 26(4): 647~654
- [193] Wood Adams P M, Dealy J M, deGroot A W, Redwine O D. *Macromolecules*, 2000, 33(20): 7489~7499
- [194] Kaneko H, Kojoh S, Kawahara N, Matsuo S, Matsugi T, Kashiwa N. *Macromol Symp*, 2004, 213(1): 335~346
- [195] Kaneko H, Kojoh S, Kawahara N, Matsuo S, Matsugi T, Kashiwa N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43(21): 5103~5118
- [196] Zhang K, Ye Z, Subramanian R A. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2313~2316
- [197] Huang H H, Niu H, Dong J Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48(17): 3709~3713
- [198] Huang H H, Niu H, Dong J Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49, 2734~2745
- [199] Huang H H, Niu H, Dong J Y. *Macromolecules*, 2010, 43(20): 8331~8335

Progress on the Synthesis of Polyolefins with Specific Topological Structures

HUANG Hua-Hua, DONG Jin-Yong^{* *}

(*Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Specific topological-structured polymers have been a target of long-term pursuit in synthetic polymer chemistry. Among them, polyolefins with some specific topological structures (block, graft, comb, star, etc.) are of particular interest in that they represent an important promotion of polyolefins from commodity polymers with already large volume productions and widespread applications to value-added polymers with furthered properties and even expanded usages. Given the significant progress made in recent years on both polyolefin catalysts and polymerization methodologies, the development of topological polyolefins has also been at fast-pace, with some polymers already demonstrating unique, unprecedented functionalities. This review will at first describe the status quo of general topological polyolefins development, followed by an introduction to topological polyolefins research at ICCAS where the focus is on a new approach utilizing styryl-capped polyolefins as building block to construct versatile topological polyolefin architectures.

Key words: Olefin coordination polymerization; Chain transfer reaction; Polyolefin; Topological structure