

• 综述 •

聚烯烃后功能化：自由基接枝与碳氢活化

张勇杰^{*}, 李晓佩, 林子春, 农海鑫, 于翀

(大连工业大学, 大连 116034)

摘要:聚烯烃是消费量最大、应用最广泛的合成树脂。在聚烯烃结构中引入少量功能性基团,能够在保持聚烯烃固有优异性能的前提下,赋予聚烯烃极性、反应性、粘接性、抗氧化性、荧光性等多种功能特性,从而得到具有重要应用前景的功能化聚烯烃。后功能化法是制备功能化聚烯烃的主要方法之一。传统熔融自由基接枝(FRG)反应可控性低、副反应多,难以制备结构明确的高接枝量产物。使用新型引发体系,可提高 FRG 反应可控性,抑制副反应、提高接枝量。相比 FRG 反应,碳氢活化反应可控性强,可引入的功能性基团品类丰富,可用于高效合成结构明确、无副反应的新颖功能化聚烯烃。本文在简述 FRG 反应制备功能化聚烯烃的基础上,着重讨论近年来基于碳氢活化反应制备功能化聚烯烃的最新研究进展。

关键词:聚烯烃后功能化; 自由基; 接枝; 碳氢键; 活化; 催化

Polyolefin Post Modification: Free Radical Grafting versus C—H Activation

ZHANG Yong-jie^{*}, LI Xiao-pei, LIN Zi-chun, NONG Hai-xin, YU Chong

(Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: Polyolefin is one of the most-consumed and most widely used synthetic resins. The incorporation of even a small amount of functional groups would endow polyolefin with polarity, reactivity, adhesiveness, antioxidant and fluorescence properties while maintaining their novel intrinsic properties, thus obtaining functional polyolefin with imperative applications. Post modification is nowadays the essential route to produce functional polyolefin. Suffering from poor control on the reaction process and inevitable side reactions, traditional free radical grafting (FRG) method can only produce ill-defined functional polyolefin with relatively low grafting ratios. Through utilization of new initiators, control on the grafting reactions can be enhanced, resulting in polyolefin with high grafting ratios. Owing to its excellent control and diverse functional groups available, C—H activation has now emerged as a powerful tool to synthesize well-defined functional polyolefin. After a brief introduction on new developments on FRG, this review contributes a detailed survey on the advances on synthesis of functional polyolefin via efficient C—H activation.

Keywords: Polyolefin post-modification; Radical; Grafting; Carbon hydrogen bond; Activation; Catalysis

聚烯烃综合性能好、性价比高,是使用最为广泛的通用合成树脂,全球年消费量近 2 亿吨。我国是聚烯烃生产和消费大国,但受限于发展水平,我国聚烯烃产业长期面临高端不足、低端过剩的结构性矛盾。近年来,我国聚烯烃产业面临诸多

形势变化;总体来说,现阶段是聚烯烃研究的小高潮,行业对高端技术的需求空前迫切。首先,随着多家千万吨级炼化一体化项目陆续投产,我国聚烯烃产能趋向饱和甚至过剩,通用聚烯烃树脂行业利润减薄甚至面临亏损风险,进而倒逼国内各

收稿:2023-02-22;修回:2023-03-21

基金项目:辽宁省教育厅面上项目(LJKMZ20220902),中国石油科技创新基金(2021DQ02-0706)

^{*} 通讯联系人:张勇杰,男,副教授,主要从事功能化聚烯烃及能源领域聚烯烃材料应用研究。E-mail:yjzhang@dlpu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.10.001

大石化企业向高附加值高端聚烯烃产品发展,规模化和高端化将是聚烯烃产业的未来发展方向。其次,在碳中和战略引导下,新能源等新兴行业对高端聚烯烃产品需求强劲,乙烯/醋酸乙烯酯(EVA)、聚烯烃弹性体(POE)等光伏用聚烯烃受到市场青睐,成为聚烯烃产业的新增长极。烯烃/环烯烃共聚物、乙烯/乙醇共聚物、电缆用聚烯烃、电容器薄膜用聚丙烯、高熔体强度聚丙烯等高端聚烯烃品种得到业界广泛关注,预期将取得快速发展^[1]。

高端聚烯烃的制备方法主要有聚合直接得到和聚合后改性两种基本方法。一方面,通过新型催化剂或先进聚合工艺等可以直接聚合得到EVA、POE等大宗高端聚烯烃品种。另一方面,通用聚烯烃材料性价比高,对其进行功能化改性后,其性能提高空间很大。通过简单熔融挤出过程,优化引发剂体系和反应性挤出工艺条件,即可在聚烯烃结构中引入极性/反应性功能基团。从大宗、廉价聚烯烃工业化产品出发,采用步骤少、效率高、低成本的反应路线,快速制备高附加值高性能聚烯烃新材料,具有广阔的发展空间和巨大的实用价值^[2~6]。

熔融接枝法合成功能化聚烯烃实用性强,但存在副反应多、产物结构不可控等不足。目前,采用可控、实用路线合成功能化聚烯烃仍是一个巨大挑战^[7,8]。与传统官能团化学相比,碳氢键直接活化具有很高的原子经济性及步骤经济性。实现碳氢键选择性功能化是化学家长期追求的目标。几十年来,碳氢活化反应已得到深入研究,并在天然产物全合成、药物合成等领域取得了重要应用。聚烯烃完全由碳碳键及碳氢键组成,通过直接活化聚乙烯碳氢键引入功能基团,是合成功能化聚烯烃的直接高效方法。然而,由于聚烯烃碳氢键键能大、惰性强,且聚烯烃溶解性差、黏度大,聚烯烃可控碳氢活化反应极为困难^[9]。近年来,国内外研究团队在聚烯烃碳氢活化/功能化领域取得了突破性进展,一些特殊极性/反应性功能基团(如黄原酸酯、胺基、色酮)等可通过新颖碳氢活化反应方便地引入到聚烯烃侧基,在聚烯烃碳氢活化理论和功能化聚烯烃构效关系方面取得诸多新见解、新认识^[10~12]。本文将在简要评述传统自由基接枝制备功能化聚烯烃近期发展的基础上,重点论述近年来聚烯烃碳氢活化研究取得的新进

展,以期促进相关研究进一步深入发展。

1 传统自由基接枝过程

以过氧化物等为自由基引发剂,乙烯基单体可以基于自由基过程,接枝到聚烯烃侧基,从而形成极性/反应性基团功能化聚烯烃。接枝反应过程可在熔融状态、溶液状态甚至固相状态下实现。传统自由基接枝过程反应机理为:过氧化物受热分解形成自由基,从聚烯烃主链中拔氢,形成聚烯烃大分子自由基,进一步与乙烯基单体发生加成/自由基接枝聚合反应(图1)。自由基接枝反应过程中,伴随多种副反应(如交联、降解)^[13]。聚丙烯中叔碳的碳氢键最活泼,最易受到进攻形成叔碳自由基,而叔碳自由基倾向发生 β -断裂反应,造成聚丙烯分子量降低(图1)。聚乙烯结构中以仲碳碳氢为主,自由基反应过程形成的仲碳自由基倾向偶联,造成聚乙烯扩链、交联副反应^[14~16]。乙烯基单体包括马来酸酐、苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基硅烷等。功能基团接枝的位置可以在聚烯烃侧基,也可以在聚烯烃端基;乙烯基单体可以以单个单体或短聚合物链形式接枝在聚烯烃侧基^[6,14,17]。因此,通过自由基聚合接枝过程制备的功能化聚烯烃,在化学结构上存在一定的不确定性^[18]。

马来酸酐接枝聚烯烃、乙烯基硅烷接枝聚乙烯等主要用于提高聚烯烃的极性和反应性,在制备聚合物共混物、聚合物复合材料、交联聚合物等领域有重要应用,文献中报道较多^[6,7,16,19~21],本文不再赘述。近年来,随着新能源技术快速发展,聚烯烃电缆研究日益受到重视。清华大学李琦等研究了自由基接枝改性聚丙烯在高压电缆领域的应用^[22]。作者采用水相悬浮等环保接枝技术,在聚丙烯基料上接枝苯乙烯等功能基团,形成化学改性聚丙烯(图2)。通过微观分子层级的化学修饰,实现聚丙烯宏观性能调控,进而基于所制备的热塑性功能化聚丙烯,制作出了10 kV和35 kV交流聚丙烯基电缆。

传统自由基接枝过程遇到的挑战是:如何在促进接枝聚合物主反应和避免聚合物降解、交联副反应之间取得平衡。对于聚丙烯而言,降解副反应导致聚合物分子量降低、黏度下降;对于聚乙烯而言,交联副反应导致分子链支化甚至凝胶化,体系黏度上升。人们不断探讨自由基过程,通过优化反应条件、发展新引发剂体系等手段,实现接枝反应过程控制,在提高接枝量的同时,保持聚烯

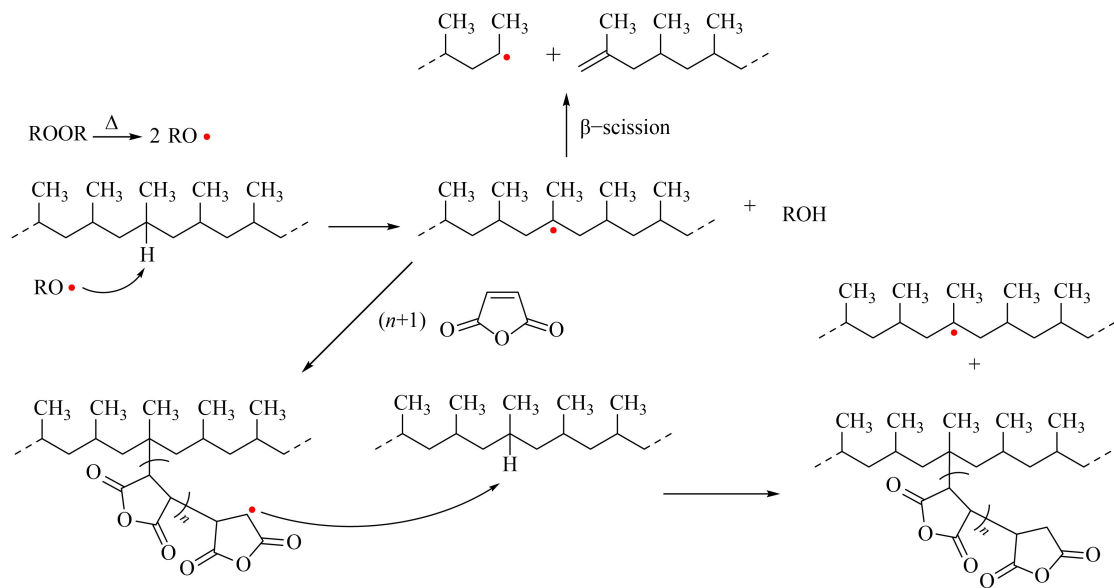


图1 熔融自由基接枝过程制备马来酸酐接枝聚丙烯及伴随的 β -断裂反应

Figure 1 Maleic anhydride grafted polypropylene prepared *via* melt radical grafting process and accompanying β -scission

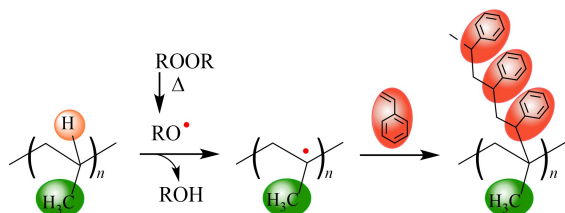


图2 自由基接枝苯乙烯制备改性聚丙烯电缆

Figure 2 Preparation of modified polypropylene cable *via* radical grafting of styrene

烃主链不受明显影响、保持聚烯烃综合优异性能。Beyou 等发现,在过氧化物引发的自由基接枝过程中,加入自由基捕捉剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)后,可有效抑制聚乙烯交联副反应,但马来酸酐接枝含量有所降低^[23]。为此,Beyou 等开发了基于乙酰氧基胺的新型引发剂,实现了接枝反应过程的更好控制,提高了马来酸酐接枝量,同时避免聚乙烯交联副反应发生^[24,25]。Ciba 公司在 2006 年就公开了 Irgatec 76 引发剂体系^[26],Irgatec 76 化合物结构中同样具有乙酰氧基胺结构。

Beyou 等详细讨论了乙酰氧基胺引发体系的作用机制^[24,25]。如图 3 所示,*N*-乙酰氧基邻苯二甲酰亚胺(NAPI)可以按照两种异裂方式分解成四种自由基。其中,*N*-O 键形成氮中心自由基和乙酰基自由基,*C*-O 键断裂形成氮氧自由基(PINO)和羰基自由基。由于 *N*-O 键键解离能(BDE)值高于 *C*-O 键断裂 BDE 值,因此 NAPI

以 *N*-O 键为主,以 *C*-O 键断裂为辅。以上 NAPI 分解形成的四种自由基,除氮氧自由基外均可在聚乙烯主链拔氢形成聚乙烯自由基(PE•),从而实现马来酸酐接枝。其中,氮中心自由基拔氢能力高于过氧化物引发剂分解形成的烷氧基自由基。PINO 与 TEMPO 结构类似,是一种较为稳定、活性较低的自由基,难以在聚乙烯主链拔氢。具体来说,PINO 结合氢原子后的 O—H 键的 BDE 为 82.2 kcal·mol⁻¹,明显低于聚乙烯亚甲基 *C*-H 键的 BDE 值(98.6 kcal·mol⁻¹),这说明 PINO 自由基稳定性高于 PE•,故而 PINO 不能在聚乙烯主链拔氢形成 PE•。NAPI 引发剂的优势在于,体系中存在的氮氧自由基 PINO 可以与 PE• 发生可逆偶合和断裂,从而降低了体系中 PE• 的瞬时浓度,有效避免 PE• 之间的偶联副反应;这相当于将 PE•“休眠”,从而实现了自由基接枝聚合过程的更好控制。这种策略在自由基可控/“活性”聚合过程中是通用的^[27]。总之,NAPI 自由基引发剂相比传统过氧化物类引发剂有两方面优势:(1)能够有效拔氢,提高接枝率;(2)PINO 起稳定化作用,减少交联反应的发生。

2 碳氢活化合成功能化聚烯烃

碳氢键是有机物中最丰富的化学键之一。碳氢活化研究一直是学术界的研究热点^[28~36]。烷烃是最简单的有机物,结构中仅包含碳氢键和碳碳键。烷烃化学结构及其碳氢反应性与聚烯烃最

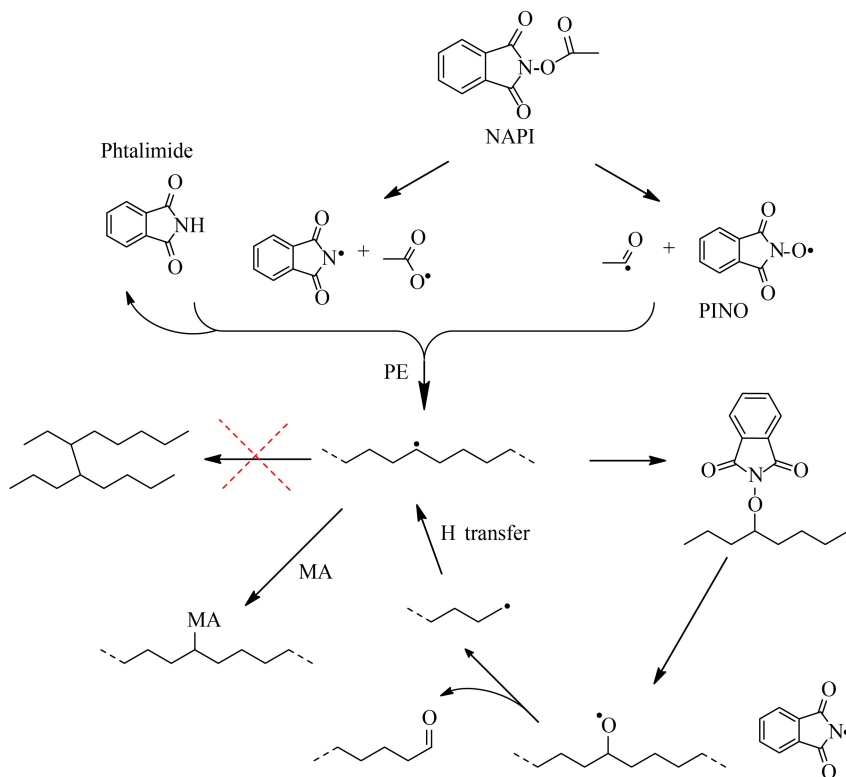


图3 乙酰氧基胺引发剂引发聚乙烯接枝马来酸酐过程

Figure 3 Grafting maleic anhydride of onto polyethylene initiated by an acyloxysuccinimide initiator

为接近。学者针对烷烃尤其是环烷烃的碳氢活化过程进行了详细综述,通过碳氢活化过程,人们可以在烷烃结构中构造 C—C、C—N、C—O 及 C—S 键等,从而实现烷烃功能化^[19,37,38]。基于自由基过程的碳氢活化反应与自由基接枝过程存在一定相似性,其过程一般涉及如下步骤:(1)C—H 键活化/断裂;(2)碳中心自由基形成;(3)碳中心自由基与功能基团加成或功能基团自由基偶合,实现碳氢活化^[39,40]。

烷烃可以看作聚烯烃的“同系物”,近年来烷烃或非烷烃化合物的 sp^3 碳氢活化反应取得了较多进展。将有机小分子体系尤其是烷烃化合物的碳氢活化反应“嫁接”到高分子体系,是一个自然的研究思路^[9,41]。然而,这种“嫁接”不是简单的模仿,而应该是一种再创造。一方面,高分子体系具有分子量、黏度大、结构复杂、产物与副产物/催化剂难以分离等特点,聚烯烃碳氢活化需要结合高分子体系特点,优化反应条件才能实现最佳反应效果。另一方面,聚烯烃等大宗聚合物品种,本身具有质优价廉的特点,大多数用户对价格较为敏感;因此,聚合物功能化(包括碳氢活化路径)过程必须考虑成本约束,这对高分子体系碳氢活化

反应提出了更高要求。在全球达成碳中和目标、发展循环经济的大背景下,如能通过碳氢活化/功能化反应促进消费后高分子材料的升级循环利用(upcycling),将具有特殊的时代意义^[42~44]。

通过碳氢活化反应合成功能化聚烯烃,最早可以追溯到 1989 年。Aglietto 等将卡宾插入到聚乙烯 C—H 键,实现聚乙烯功能化,官能化程度可达 10 mol%^[45]。与此类似,磺酰叠氮基团受热分解出氮气和单线态氮卡宾,卡宾可以插入到聚乙烯 C—H 键,从而实现聚乙烯碳氢活化;单线态氮卡宾可以转化为三线态卡宾,后者可以夺取聚乙烯主链氢,形成 PE·,从而导致聚乙烯交联副反应^[46]。Hong 等^[47]制备了磺酰叠氮封端聚苯乙烯,实现了聚乙烯碳氢活化,得到了聚乙烯接枝聚苯乙烯。

过渡金属催化的碳氢活化反应具有催化效率高、副反应少等优势。Hartwig 等^[48]通过 Rh 过渡金属催化实现了等规聚丙烯甲基 C—H 键硼烷化和羟基化,官能化程度为 0.2 mol%~1.5 mol%。碳氢活化及羟基化反应过程中,没有对聚丙烯的分子量、等规度产生影响(图 4)。Bae 等^[49,50]采用类似的反应路径,实现了等规聚丁烯-1 的硼烷化

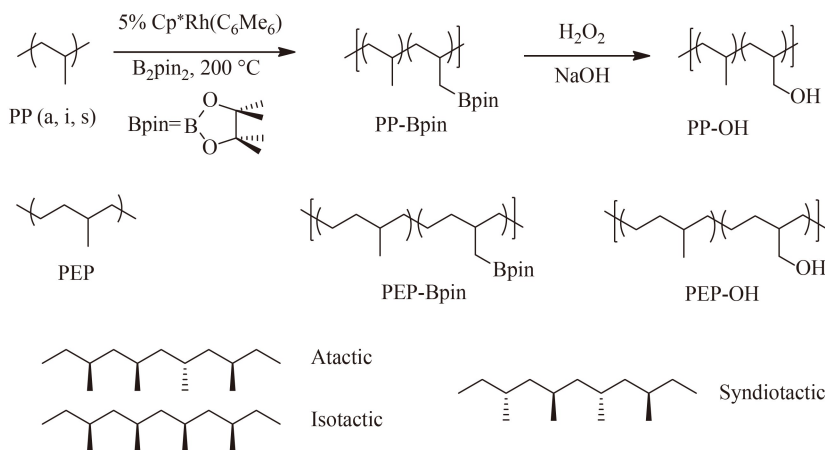


图 4 Rh 催化剂催化聚丙烯区域选择性硼烷化及后续羟基化反应

Figure 4 Rhodium-catalyzed regiospecific borylation of the polypropylene and following hydroxylation reactions

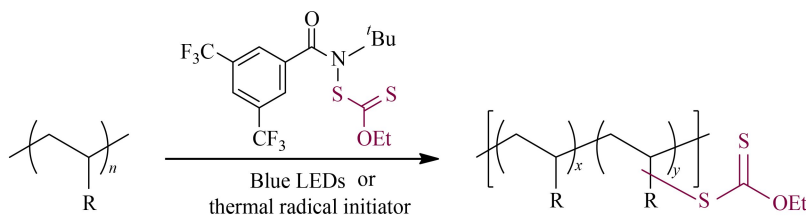


图 5 基于自由基过程的聚烯烃 C—H 黄原酸活化过程

Figure 5 Radical mediated C—H xanthylation of polyolefin

和羟基化,官能化程度高达 19 mol%,反应过程中没有发生导致大分子链变化的副反应。Hartwig 等近期以 Ni 催化剂实现了聚乙烯羟基化,羟基含量高达 5 mol%,但产物中带有少量的羰基和卤素基团^[51]。侧基羟基功能化聚烯烃可直接引发环氧类、内酯类单体开环聚合制备相应接枝共聚物,或经酯化反应转化为原子转移自由基聚合(ATRP)大分子引发剂,进一步形成聚烯烃接枝共聚物。金属催化碳氢活化过程中,催化剂的催化活性至关重要;提高催化活性可以在聚合物结构中引入更多功能基团,或降低催化剂用量,从而有效避免金属残留问题。Hartwig 等^[52]近期以 Rh 催化剂实现了聚乙烯碳氢活化,在聚乙烯侧基引入羟基、羰基、卤素功能基团;在低至 0.02 mol% 催化剂用量情况下,官能化程度可达 3.3 mol%,转化数(TON)可达 2600。与原料聚乙烯相比,该功能化聚乙烯作为粘接剂,在铝-铝间的粘接性能可提高 10 倍以上。

考虑到金属残留可能导致聚烯烃材料氧化降解,无金属催化剂聚烯烃碳氢活化路线十分具有吸引力。Alexanian 研究团队在实现烷烃碳氢键活化/黄原酸酯化的基础上,开展了聚乙烯及聚丙烯

烯碳氢活化反应(图 5)^[10,53]。研究发现,以 *N*-黄原酸胺为引发剂和功能化试剂,可以实现聚乙烯亚甲基、次甲基 C—H 活化以及等规聚丙烯(*i*PP)甲基 C—H 活化。该反应甚至可以在熔融状态下进行,表现出极高的可控性。利用黄原酸酯的高度反应性,所制备的黄原酸酯功能化聚烯烃可以方便地转化为多种功能基团。与原料 *i*PP 相比,功能化 *i*PP 的表现搭接剪切强度提高 1 倍以上。

值得说明的是,基于自由基过程的聚丙烯碳氢活化或自由基接枝过程中,*i*PP 结构中甲基 C—H 活化是十分困难的。这是因为,在聚丙烯结构中,次甲基 C—H 活化能最低,反应性最高,甲基活化能最高、反应性最低(图 6)^[54]。通常情况下,次甲基 C—H 是自由基的主要进攻位点,因而聚丙烯活化/功能化接枝主要发生在次甲基位置。次甲基位置活化将不可避免地导致聚丙烯发生 β -断裂断链(图 1),造成聚合物综合性能劣化。Alexanian 的工作中采用的氮中心自由基 N—H 键 BDE 值高达 107 ~ 110 kcal·mol⁻¹,高于甲基 C—H 键 BDE 值,因而能够活化 *i*PP 甲基 C—H,成功避免了 β -断裂现象^[10,53]。这种研究思路与 Beyou 等^[24,25]的工作是相通的,进一步说明了设

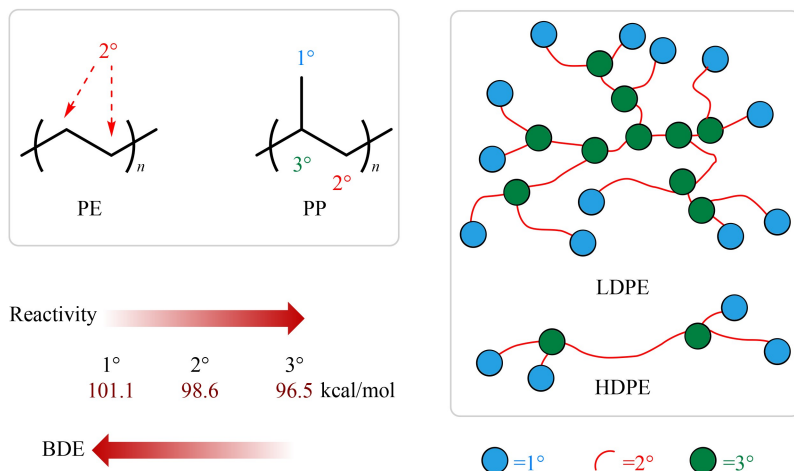


图 6 不同聚烯烃结构中 C—H 键的 BDE 值

Figure 6 Bond dissociation energies of C—H bonds in different polyolefins

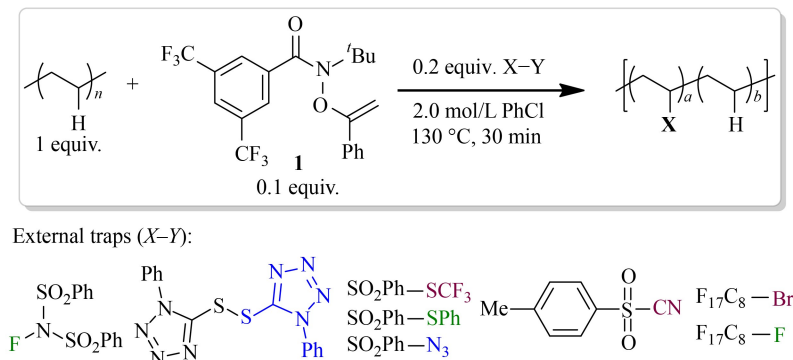


图 7 氮中心自由基引发剂实现聚乙烯 C—H 活化

Figure 7 N-centered radical mediated C—H activation of polyethylene

计具有高 BDE 值新型引发剂体系的重要性。Alexanian 等^[55]近期继续发展了如图 7 所示的基于自由基链转移过程的聚乙烯 C—H 过程。其突出优势在于,图中化学试剂 **1** 在反应中仅作为自由基引发剂,而由一系列化合物 X-Y 作为功能化试剂,因而大大增加了功能化基团的类型。得益于氮中心引发剂的高活性,该 C—H 活化反应可以实现 C—H 键“干净的切断”(A clean break for C—H bonds),因而聚合物分子量及其分布在改性前后未发生明显变化。

国内的陈永明课题组在聚烯烃碳氢活化领域开展了系列研究^[56]。将 Alexanian 工作中所使用的引发剂 *N*-黄原酸胺中的黄原酸基团,替换为卤素基团,即得到类似的 *N*-卤素酰胺引发剂。该引发剂可以实现聚乙烯及聚丙烯的氯化 and 溴化反应^[12]。其中,氯化 and 溴化聚乙烯中卤素基团均可达到 30 wt% 以上,氯化 *i*PP 中氯原子仅有 8 wt%,而溴化 *i*PP 则无法得到。Chen 等^[57]还将

1,1-双(苯基磺酰基)乙烯以加成方式接枝到聚烯烃侧基,实现聚乙烯和聚丙烯碳氢活化,接枝量分别可达 200 wt% 和 29 wt%。所制备的功能化聚乙烯可以作为聚乙烯/聚苯乙烯共混物的增容剂。Chen 等^[11]发现,*N*-羟基邻苯二甲酸酯(NHPI)作为有机催化剂,可以在聚乙烯主链形成碳自由基,后者可以与双烷基偶氮二碳酸酯中的 N=N 双键进行加成反应,从而将功能基团通过 C—N 键接枝到聚乙烯主链,功能基团含量最高可达 10 mol%(图 8)。含 C—Cl 键的接枝功能基团可以用于引发甲基丙烯酸甲酯 ATRP 聚合,从而形成相应接枝共聚物。接枝功能基团还可以通过基团转化反应,在聚乙烯侧基形成氨基。类似的反应路线还可以用于聚丙烯碳氢活化^[58]及聚乙烯降解^[59]研究。

Huang 等^[60]使用过氧化二苯甲酰(BPO)作为自由基引发剂,以 *N*-氟代双苯磺酰胺作为氟化试剂,实现了 *i*PP 碳氢活化,成功制备了氟化聚丙

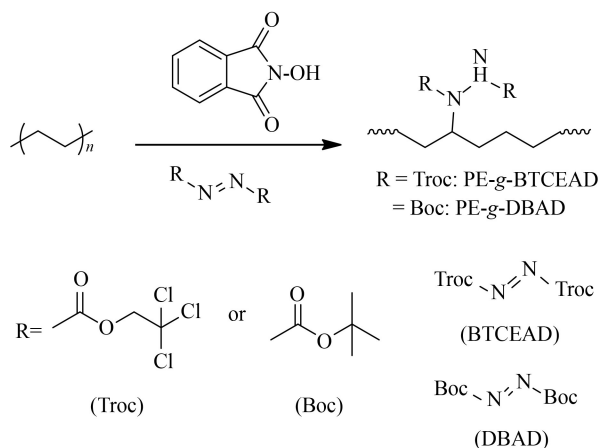
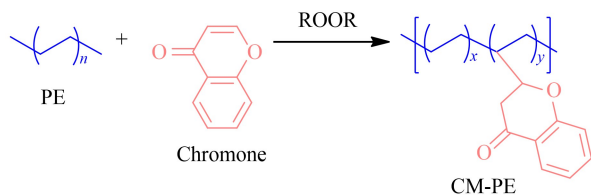


图 8 NHPI 催化剂下聚乙烯碳氢键活化直接氨化反应

Figure 8 NHPI catalyzed direct C—H activation and amination of polyethylene

烯。其基本过程是:BPO 分解形成自由基,夺取聚丙烯次甲基氢后在 *i*PP 主链形成自由基,并与氟化试剂分解而成的氟自由基偶合,得到氟化聚丙烯。氟化前后聚合物水接触角由 85° 提高至 135° ,证明氟原子显著提高了聚丙烯的疏水性。同时,氟化聚丙烯的熔融温度、热分解温度、力学性能与 *i*PP 相比均有明显提高,说明氟化聚丙烯是一种综合性能非常优异的功能化聚烯烃。

色酮是天然活性物质黄酮的基本母核,具有抗病毒、抗氧化、抗菌等生物活性,是药物合成的重要骨架(Scaffold)^[61]。色酮衍生物还具有重要荧光特性,作为荧光探针在环境监测、生物技术等领域有重要应用^[62]。近期笔者^[63]基于自由基机理的 C—H 活化反应,将色酮基团引入到聚乙烯侧基,得到了色酮接枝聚乙烯(CM-PE)。该 C—H 活化反应以二叔丁基过氧化物(DTBP)为自由基引发剂,可以在溶液中或熔融条件下进行(图 9)。研究表明,色酮接枝聚乙烯可以作为抗氧化剂、荧光示踪剂、可示踪增容剂,是一种特殊的多功能性聚乙烯。将 CM-PE 与低密度聚乙烯(LDPE)共混,发现 CM-PE/LDPE 重量比低至 1/20 时,所制备的共混物表现出明显的荧光现象。这说明利用其独特的荧光性能,CM-PE 可作为添加型示踪剂,使聚乙烯材料具备荧光识别效果,在产品防伪、消费后高分子材料的快速识别及分类回收等方面具有重要潜在应用价值。同时,CM-PE 可以显著提高 LDPE 的热稳定性,CM-PE/LDPE 共混物起始分解温度与 LDPE 相比,提高了 28.5°C ,这说明 CM-PE 可以作为潜在的聚合物基抗迁移抗氧化剂^[64~66]。



- Mild, metal-free polyethylene functionalization
- Solvent-free or only little amount of solvent needed
- Intriguing properties: antioxidant, fluorescence, and compatibilization
- Multiple applications: tracer, traceable compatibilizer, PE-bound antioxidant agents

图 9 基于无金属催化碳氢活化反应合成色酮接枝聚乙烯

Figure 9 Chromone functionalized polyethylene via metal-free C—H activation

3 结语

自 1939 年高压法聚乙烯工业化以来,聚烯烃产业已经走过八十多年历史。得益于聚烯烃产业的不断革新和发展,聚烯烃作为主流聚合物材料的行业地位愈加稳固。新催化剂、新聚合工艺持续催生具有优异性能的聚烯烃新材料,高端聚烯烃材料应用场景更加广阔,EVA、POE、超高电压等级交联聚乙烯(XLPE)电缆、环烯烃共聚物、烯烃嵌段共聚物等成为破解时代资源能源难题以及提升人们生活品质的关键材料。

聚烯烃后功能化一直是制备高性能化聚烯烃材料的主要手段。然而,传统熔融自由基接枝方法功能基团接枝量低、功能基团种类少、副反应多,所制备的功能化聚烯烃品质受限;在较长的一段时间里,自由基接枝实现聚烯烃后功能化研究发展缓慢。新型氮中心自由基引发剂的发现,成功抑制了熔融接枝过程中的副反应,实现了更佳接枝改性效果。碳氢活化反应能够实现碳氢键的“精准”切断,进而实现碳氢键活化和功能化。近年来,基于碳氢活化反应的聚烯烃后功能化研究取得了诸多突破性进展,并表现出突出优势。具体优势包括如下几方面。(1)副反应少:对聚烯烃主链影响小,甚至几乎无影响,有效避免了传统自由基熔融接枝过程中的交联或降解副反应;(2)可引入功能基团范围广:C—H 键可以被活化得到 C—C、C—O、C—N、C—Cl、C—S 键等,羟基、卤素、黄原酸酯、氨基、氰基、色酮等多种功能基团可被引入到聚烯烃结构单元;(3)功能化聚烯烃具备多功能特性:如黄原酸酯基团具有高度反应性,可

进一步拓展得到多种功能基团;色酮基团具有独特的抗氧化和荧光特性;(4)反应条件温和、便捷、与已有工业设备适应性好;部分碳氢活化反应可在熔融条件下直接进行,能够与现有工业设备适应。鉴于碳氢活化制备功能化聚烯烃的诸多优势,预期聚烯烃碳氢活化研究将日益得到聚烯烃研究人员及碳氢活化研究人员的重视,进而诞生出更多具有优异特性和重要应用前景的新型功能化聚烯烃。截至目前,鲜有碳氢活化制备功能化聚烯烃工业化的实例,但多项研究成果已被证明具备良好的工业化应用前景。建议研究学者在产物性能提升和反应路径简化两方面持续开展研究,进一步降低碳氢活化法制备功能化聚烯烃的综合成本,进而实现工业化应用、创造更多社会经济价值。

参考文献:

[1] 吴长江. 我国聚烯烃产业技术的现状与发展建议. 科学通报, **2022**, 67(17), 1853-1862.

[2] Peacock, A. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. New York: Marcel Dekker, **2000**.

[3] Kaminsky, W. Trends in polyolefin chemistry. *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, 209(5), 459-466.

[4] 胡友良, 乔金梁, 吕立新. 聚烯烃功能化及改性: 科学与技术. 北京: 化学工业出版社, **2006**.

[5] Chung, T. C., *Functionalization of Polyolefins*. London: Academic Press, **2002**.

[6] Boen, N. K.; Hillmyer, M. A. Post-polymerization functionalization of polyolefins. *ChemInform*, **2005**, 36(26), no.

[7] Franssen, N. M. G.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. Synthesis of functional 'polyolefins': state of the art and remaining challenges. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(13), 5809-5832.

[8] Passaglia, E.; Coiai, S.; Augier, S. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34(9), 911-947.

[9] Williamson, J. B.; Lewis, S. E.; Johnson, R. R. III, Manning, I. M.; Leibfarth, F. A. C—H functionalization of commodity polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(26), 8654-8668.

[10] Williamson, J. B.; Na, C. G.; Johnson, R. R. III, Daniel, W. F. M.; Alexanian, E. J.; Leibfarth, F. A. Chemo- and regioselective functional-

ization of isotactic polypropylene: a mechanistic and structure-property study. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(32), 12815-12823.

[11] Zhou, H. B.; Wang, S. S.; Huang, H. H.; Li, Z. Y.; Plummer, C. M.; Wang, S. L.; Sun, W. H.; Chen, Y. M. Direct amination of polyethylene by metal-free reaction. *Macromolecules*, **2017**, 50(9), 3510-3515.

[12] Plummer, C. M.; Zhou, H. B.; Zhu, W.; Huang, H. H.; Liu, L. X.; Chen, Y. M. Mild halogenation of polyolefins using an *N*-haloamide reagent. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(11), 1309-1317.

[13] 施德安, 殷敬华, 柯卓. 聚丙烯熔融接枝马来酸酐反应机理的研究. 应用化学, **2001**, 18(11), 865-868.

[14] Fink, J. K. *Grafting. Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*. Amsterdam: Elsevier, **2018**, 563-600.

[15] Gewert, B.; Plassmann, M. M.; MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci. Process. Impacts*, **2015**, 17(9), 1513-1521.

[16] Diop, M. F.; Torkelson, J. M. Maleic anhydride functionalization of polypropylene with suppressed molecular weight reduction *via* solid-state shear pulverization. *Polymer*, **2013**, 54(16), 4143-4154.

[17] Moad, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24(1), 81-142.

[18] Russell, K. E. Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures. *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27(6), 1007-1038.

[19] Lu, B.; Chung, T. C. Maleic anhydride modified polypropylene with controllable molecular structure: new synthetic route *via* borane-terminated polypropylene. *Macromolecules*, **1998**, 31(17), 5943-5946.

[20] Ouyang, Y. W.; Mauri, M.; Pourrahimi, A. M.; Östergren, I.; Lund, A.; Gkourmpis, T.; Prieto, O.; Xu, X. D.; Hagstrand, P. O.; Müller, C. Recyclable polyethylene insulation *via* reactive compounding with a maleic anhydride-grafted polypropylene. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(6), 2389-2396.

[21] Sclavons, M.; Franquinet, P.; Carlier, V.; Verfaillie, G.; Fallais, I.; Legras, R.; Laurent, M.; Thyron, F. C. Quantification of the maleic an-

- hydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, **2000**, 41(6), 1989-1999.
- [22] Yuan, C.; Zhou, Y.; Zhu, Y. J.; Hu, S. X.; Liang, J. J.; Luo, Z.; Gao, B.; Zeng, T.; Zhang, Y. R.; Li, J.; Huang, S. S.; Han, Z. F.; Yang, X.; Yang, Y.; Meng, P. F.; Hu, J.; He, J. L.; Yuan, H.; Li, Q. Improved high-temperature electrical properties of polymeric material by grafting modification. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(27), 8685-8693.
- [23] Belekian, D.; Beyou, E.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Flat, J. J.; Quinebèche, S.; Guillaneuf, Y.; Gigmes, D. Effect of nitroxyl-based radicals on the melt radical grafting of maleic anhydride onto polyethylene in presence of a peroxide. *Eur. Polym. J.*, **2015**, 66, 342-351.
- [24] Rakotonirina, M. D.; Baron, M.; Siri, D.; Gaudel-Siri, A.; Quinebeche, S.; Flat, J. J.; Gigmes, D.; Cassagnau, P.; Beyou, E.; Guillaneuf, Y. Acyloxyimide derivatives as efficient promoters of polyolefin C—H functionalization; application in the melt grafting of maleic anhydride onto polyethylene. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(31), 4336-4345.
- [25] Bélékian, D.; Cassagnau, P.; Flat, J. J.; Quinebeche, S.; Autissier, L.; Bertin, D.; Siri, D.; Gigmes, D.; Guillaneuf, Y.; Chaumont, P.; Beyou, E. N-Acetoxy-phthalimide (NAPI) as a new H-abstracting agent at high temperature: Application to the melt functionalization of polyethylene. *Polym. Chem.*, **2013**, 4(9), 2676-2679.
- [26] Pfaendner, R. Nitroxyl radicals and nitroxylethers beyond stabilization; radical generators for efficient polymer modification. *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, 9(11-12), 1338-1344.
- [27] Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31(12), 1068-1132.
- [28] Goswami, N.; Mohan, R.; Maiti, D. Direct C—E (E = boron, halogen, oxygen) bond formation through C—H activation. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, **2021**.
- [29] Rogge, T.; Kaplaneris, N.; Chatani, N.; Kim, J.; Chang, S.; Punji, B.; Schafer, L. L.; Mutsaers, D. G.; Wencel-Delord, J.; Roberts, C. A.; Sarpong, R.; Wilson, Z. E.; Brimble, M. A.; Johansson, M. J.; Ackermann, L. C—H activation. *Nat. Rev. Methods Primers*, **2021**, 1, 43.
- [30] Dalton, T.; Faber, T.; Glorius, F. C—H activation: toward sustainability and applications. *ACS Cent. Sci.*, **2021**, 7(2), 245-261.
- [31] Lam, N. Y. S.; Wu, K.; Yu, J. Q. Advancing the logic of chemical synthesis: C—H activation as strategic and tactical disconnections for C—C bond construction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(29), 15767-15790.
- [32] Wang, Y. L.; Hu, P.; Yang, J.; Zhu, Y. A.; Chen, D. C—H bond activation in light alkanes: a theoretical perspective. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(7), 4299-4358.
- [33] Carvalho, R.; Dias, G.; Pereira, C.; Ghosh, P.; Maiti, D.; da Silva, E. Jr. A catalysis guide focusing on C—H activation processes. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2021**, 32(5), 917-952.
- [34] Bergman, R. G. C—H activation. *Nature*, **2007**, 446(7134), 391-393.
- [35] Yi, H.; Zhang, G. T.; Wang, H. M.; Huang, Z. Y.; Wang, J.; Singh, A. K.; Lei, A. W. Recent advances in radical C—H activation/radical cross-coupling. *Chem. Rev.*, **2017**, **117**(13), 9016-9085.
- [36] Shu, C.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. Metal-free photoinduced C(sp³)—H borylation of alkanes. *Nature*, **2020**, 586(7831), 714-719.
- [37] Zhao, M. D.; Lu, W. J. Alkanes functionalization via C—H activation. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2019**, 35(9), 977-988.
- [38] Banerjee, A.; Sarkar, S.; Patel, B. K. C—H functionalisation of cycloalkanes. *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15(3), 505-530.
- [39] Sarkar, S.; Cheung, K. P. S.; Gevorgyan, V. C—H functionalization reactions enabled by hydrogen atom transfer to carbon-centered radicals. *Chem. Sci.*, **2020**, 11(48), 12974-12993.
- [40] Zhang, Z. X.; Chen, P. H.; Liu, G. S. Copper-catalyzed radical relay in C(sp³)—H functionalization. *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(5), 1640-1658.
- [41] Zhang, F.; Wang, F.; Wei, X. Y.; Yang, Y.; Xu, S. M.; Deng, D. H.; Wang, Y. Z. From trash to treasure: Chemical recycling and upcycling of commodity plastic waste to fuels, high-valued chemicals and advanced materials. *J. Energy Chem.*, **2022**, 69, 369-388.
- [42] Xu, G. Q.; Wang, Q. G. Chemically recyclable

- polymer materials; polymerization and depolymerization cycles. *Green Chem.*, **2022**, 24(6), 2321-2346.
- [43] Patrick, J. F.; Robb, M. J.; Sottos, N. R.; Moore, J. S.; White, S. R. Polymers with autonomous life-cycle control. *Nature*, **2016**, 540(7633), 363-370.
- [44] Gu, F.; Guo, J. F.; Zhang, W. J.; Summers, P. A.; Hall, P. From waste plastics to industrial raw materials; a life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 601-602, 1192-1207.
- [45] Aglietto, M.; Alterio, R.; Bertani, R.; Galleschi, F.; Ruggeri, G. Polyolefin functionalization by carbene insertion for polymer blends. *Polymer*, 1989, 30(6), 1133-1136.
- [46] Bateman, S. A.; Wu, D. Y. Sulfonyl azides—an alternative route to polyolefin modification. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 84(7), 1395-1402.
- [47] Jung, D. W.; Ahn, C. W.; Kim, H. J.; Ghorpade, R. V.; Hong, S. C. Facile, scalable, and universal modification strategy of polyolefin utilizing noncatalytic CH insertion capability of azide; sulfonyl azide end-functionalized polystyrene to modify polyethylene. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 161, 110863.
- [48] Bae, C.; Hartwig, J. F.; Boen Harris, N. K.; Long, R. O.; Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A. Catalytic hydroxylation of polypropylenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(2), 767-776.
- [49] Jo, T. S.; Yang, M. L.; Brownell, L. V.; Bae, C. Synthesis of quaternary ammonium ion-grafted polyolefins via activation of inert C—H bonds and nitroxide mediated radical polymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2009**, 47(18), 4519-4531.
- [50] Shin, J.; Chang, A. Y.; Brownell, L. V.; Racoma, I. O.; Ozawa, C. H.; Chung, H. Y.; Peng, S. F.; Bae, C. Hydrophilic graft modification of a commercial crystalline polyolefin. *J. Polym. Sci. A*, **2008**, 46(11), 3533-3545.
- [51] Bunesco, A.; Lee, S.; Li, Q.; Hartwig, J. F. Catalytic hydroxylation of polyethylenes. *ACS Cent. Sci.*, **2017**, 3(8), 895-903.
- [52] Chen, L. Y.; Malollari, K. G.; Uliana, A.; Sanchez, D.; Messersmith, P. B.; Hartwig, J. F. Selective, catalytic oxidations of C—H bonds in polyethylenes produce functional materials with enhanced adhesion. *Chem*, **2021**, 7(1), 137-145.
- [53] Williamson, J. B.; Czaplyski, W. L.; Alexanian, E. J.; Leibfarth, F. A. Regioselective C—H xanthylation as a platform for polyolefin functionalization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(21), 6261-6265.
- [54] Yeung, C. W. S.; Teo, J. Y. Q.; Loh, X. J.; Lim, J. Y. C. Polyolefins and polystyrene as chemical resources for a sustainable future; challenges, advances, and prospects. *ACS Mater. Lett.*, **2021**, 3(12), 1660-1676.
- [55] Fazekas, T. J.; Alty, J. W.; Neidhart, E. K.; Miller, A. S.; Leibfarth, F. A.; Alexanian, E. J. Diversification of aliphatic C—H bonds in small molecules and polyolefins through radical chain transfer. *Science*, **2022**, 375(6580), 545-550.
- [56] Plummer, C. M.; Li, L.; Chen, Y. M. The post-modification of polyolefins with emerging synthetic methods. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(43), 6862-6872.
- [57] Plummer, C. M.; Zhou, H. B.; Li, S. H.; Zhong, H.; Sun, Z. Y.; Bariashir, C.; Sun, W. H.; Huang, H. H.; Liu, L. X.; Chen, Y. M. A direct functionalization of polyolefins for blend compatibilization by an insertion of 1, 1-bis(phenylsulfonyl)ethylene (BPSE). *Polym. Chem.*, **2019**, 10(24), 3325-3333.
- [58] Zhou, H. B.; Plummer, C. M.; Li, H. A.; Huang, H. H.; Ma, P. F.; Li, L.; Liu, L. X.; Chen, Y. M. Regioselective post-functionalization of isotactic polypropylene by amination in the presence of N-hydroxyphthalimide. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(5), 619-626.
- [59] Kong, S.; He, C.; Dong, J.; Li, N.; Xu, C.; Pan, X., Sunlight-mediated degradation of polyethylene under the synergy of photothermal C—H activation and modification. *Macromol. Chem. Phys.*, **2022**, 223(12), 2100322.
- [60] Zhang, J. J.; Yuan, D. K.; Xia, X. Q.; Yu, H. C.; Zhang, S. M.; Li, C. M.; Miao, Q.; Zhu, F.; Huang, Q. G.; Yi, J. J.; Zhao, Z. Preparation of fluorinated isotactic polypropylene by free radical reaction combining fluorinated reagent and BPO. *Mater. Today Commun.*, **2021**, 26, 102058.
- [61] Gaspar, A.; Matos, M. J.; Garrido, J.; Uriarte, E.; Borges, F. Chromone: A valid scaffold in me-

- dicinal chemistry. *Chem. Rev.*, **2014**, 114 (9), 4960-4992.
- [62] Bhardwaj, S.; Maurya, N.; Singh, A. K. Chromone based fluorescent organic nanoparticles for high-precision in-situ sensing of Cu^{2+} and CN^- ions in 100% aqueous solutions. *Sens. Actuat. B*, **2018**, 260, 753-762.
- [63] Zhang, Y. J.; Li, X. P.; Zhu, W. Q.; Liu, P. B.; Ren, J. T.; Chen, S. T.; Hu, Y. M.; Zhou, G. Y. A multi-functional chromone-modified polyethylene obtained by metal-free C—H activation. *Polym. Chem.*, **2022**, 13 (10), 1437-1445.
- [64] Zhu, W.; Zhang, G.; Liu, B. P.; Mike Chung, T. C. Polyethylene containing antioxidant moieties exhibiting high thermal-oxidative stability for high temperature applications. *Polymer*, **2018**, 146, 101-108.
- [65] Zhang, G.; Nam, C.; Petersson, L.; Jambeck, J.; Hillborg, H.; Mike Chung, T. C. Increasing polypropylene high temperature stability by blending polypropylene-bonded hindered phenol antioxidant. *Macromolecules*, **2018**, 51(5), 1927-1936.
- [66] Zhang, Y. J.; Li, H. Y.; Zhang, Y.; Li, Q.; Ma, Z.; Dong, J. Y.; Hu, Y. L. Synthesis and properties of polyethylene-bound antioxidants. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215 (8), 763-775.