烯烃可控聚合及其大分子工程

张树, 吴一弦*

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-12-30; 接受日期: 2018-03-29; 网络版发表日期: 2018-05-23

国家自然科学基金(编号: 21634002, 21774006)资助项目

摘要 聚烯烃材料如聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、乙丙橡胶或丁基橡胶等, 在国民经济和日常生活中发挥着重要作用. 通过可控聚合反应可以实现制备高性能烯烃聚合物材料及不同微观结构、序列结构及拓扑结构的烯烃基高分子材料. 本文综述了近年来通过乙烯/丙烯配位共聚制备乙丙共聚物及通过异丁烯正离子聚合制备聚异丁烯和丁基橡胶领域的研究进展, 总结了在齐格勒-纳塔催化剂、茂金属催化剂及非茂单活性中心钒催化剂催化乙烯/丙烯共聚方面的进展, 论述了异丁烯单体可控/活性正离子聚合新引发体系、可控/活性聚合反应调控、聚合新方法与新工艺, 归纳了基于烯烃可控聚合的大分子工程.

关键词 配位聚合, 正离子聚合, 乙烯/丙烯共聚, 异丁烯聚合, 大分子工程

1 引言

高分子材料作为人类友好的材料之一, 在国民经济及日常生活中起着重要作用. 作为三大合成材料之一, 合成橡胶是国际上公认的战略物质, 也是日常生活中不可或缺的一种高分子材料, 目前全球年产量约为2000万吨. 其中乙丙橡胶和丁基橡胶是七大合成橡胶中的两个重要品种, 是以 C_2 ~ C_4 单烯烃(乙烯、丙烯、异丁烯)为主要原料的烯烃基共聚弹性体, 在汽车、航天航空等领域得到了广泛应用. 乙丙橡胶是由乙烯、丙烯为主要单体通过配位聚合制备的, 拥有优异的耐臭氧性能、耐候性、耐化学腐蚀性能及电绝缘性能, 主要用于制造密封条、胶带胶管、防水材料、电线电缆及汽车部件等. 异丁烯基弹性体, 如聚异丁烯和丁基橡胶, 只能通过异丁烯正离子(共)聚合来制

备, 具有优异的气密性、水密性、化学稳定性、耐候性、耐屈挠性等, 聚异丁烯或丁基橡胶主要用于汽车轮胎内胎及气密层、密封材料、黏合材料等; 软段全饱和热塑弹性体主要用于高端安全轮胎及生物医用制品等. 在配位聚合中, 催化剂起着至关重要的作用, 催化剂结构直接影响聚合特征、聚合工艺以及聚合物多层次结构特征. 在正离子聚合中, 引发体系和聚合工艺是核心, 也是该领域发展历程中永恒的主题. 因此, 本文评述了在乙烯/丙烯配位共聚合及其催化剂、可控/活性正离子聚合引发体系与聚合工艺、基于烯烃可控聚合的大分子工程方面的研究进展.

2 乙烯/丙烯配位共聚合

20世纪50年代末, 德国科学家齐格勒(K. Ziegler)

引用格式: Zhang S, Wu YX. Controlled olefin polymerization and its macromolecular engineering. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 590–600, doi: 10.1360/N032017-00224

和意大利科学家纳塔(G. Natta)发明了用于烯烃聚合的齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂, 它主要是由元素周期表中第IVB~VIII族过渡金属化合物和第IA~IIIA族金属有机化合物组成. Z-N催化剂的发现成为烯烃配位聚合发展史上的里程碑, 推动了聚烯烃工业的蓬勃发展. 此后, 新的催化体系和聚合工艺推动了烯烃配位聚合及聚烯烃产业的不断进步. 20世纪80和90年代, 相继开发了茂金属催化剂和非茂单活性中心催化剂, 形成了当今多种催化剂共同发展的格局. 茂金属催化剂通常是由茂金属化合物(主催化剂)和烷基铝氧烷(通常为甲基铝氧烷(MAO))或有机硼助催化剂组成. 茂金属化合物通常是指至少含有一个环戊二烯基(Cp)或其衍生物配体(如茚基(Ind)、芴基(Flu)等)的过渡金属(如钛、锆、钪等)或稀土金属化合物. 非茂单活性中心催化剂是由不含Cp或其衍生物的过渡金属或稀土金属配合物(主催化剂)和助催化剂(如MAO和有机硼化合物)组成. 非茂单活性中心催化剂具有与茂金属催化剂相似的特点.

茂金属催化剂和非茂单活性中心催化剂的发现, 使烯烃配位聚合机理的研究更加容易, 从而使研究者对配位聚合的理解更加深入. 在此基础上, 采用合适的催化剂及聚合工艺, 实现了对聚烯烃分子设计和裁剪. 2006年, Dow化学公司研发人员提出了链穿梭聚合机理, 通过两种催化剂和一种链穿梭剂(如二乙基锌)制备了多嵌段烯烃共聚物^[1]. 2017年, Girolamo等^[2]采用非茂单活性中心催化剂合成了乙烯与丙烯的多嵌段共聚物热塑性弹性体新材料. 因此, 催化剂的不断进步推动着烯烃配位聚合的不断发展.

乙丙橡胶的成功开发, 得益于Z-N催化剂的发明, 采用钒系催化剂(如 $\text{VOCl}_3/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$)合成了乙烯/丙烯共聚弹性体^[3]. 此后, 相继开发了茂金属催化剂和非茂单活性中心催化剂, 并应用于合成乙丙橡胶. 目前, Z-N钒系催化剂是工业生产乙丙橡胶广泛采用的催化剂, 产能占乙丙橡胶总产能的70%以上, 所制备的乙丙橡胶具有分子量高、共聚物链段无规度高、不易结晶、共聚物易加工等特点, 同时催化剂成本低且易溶于烃类溶剂、工艺成熟, 但钒系催化剂的催化活性低, 工业生产中需要水洗工艺脱除聚合物中的催化剂残留物^[3]. 近年来, 茂金属催化剂在乙丙橡胶生产中所占比重呈逐年增加的趋势, 新建的乙丙橡胶生产装置多采用茂金属催化剂. 茂金属催化体系中只存在一种活

性中心, 制备出的乙丙共聚物的分子量分布窄($M_w/M_n \sim 2$), 可通过改变配体结构来调节茂金属化合物的对称性、电子性能以及金属中心周围的空间位阻, 从而大范围地调控聚合物的微观结构, 合成出具有新型链结构的共聚物^[4,5], 但茂金属化合物具有合成困难、催化剂成本高的缺点. 我们在用于催化乙烯/丙烯共聚的Z-N钒系催化剂、茂金属催化剂以及非茂单活性中心催化剂方面进行了系统研究.

2.1 Z-N钒系催化剂及其用于合成乙丙橡胶

用于乙烯、丙烯共聚反应的Z-N钒系催化剂包括主催化剂钒化合物、助催化剂烷基铝或卤代烷基铝化合物, 在此基础上还可引入添加剂, 添加剂分为给电子体和活化剂, 通过加入添加剂可提高催化活性、改变单体竞聚率、改变共聚产物微观结构. 因此, 寻找高效添加剂是目前研究用于乙烯/丙烯共聚的Z-N钒系催化剂的主要方向. Z-N钒系催化剂的活性中心稳定性差, 引入给电子化合物, 通过其与金属钒的配位稳定活性中心, 同时改变了活性中心的配位环境, 影响了催化性能及聚合产物的微观结构; 还可加入具有氧化性的化合物(活化剂), 将不具催化活性的低价钒氧化成具有催化活性的高价钒^[6]. 我们采用了含活化C-Cl键的卤素化合物为活化剂, 调节催化活性中心结构及电子特性, 在乙烯与丙烯共聚中起到有益作用. 除了提高催化活性外, 还提高了丙烯插入率, 使丙烯投料量降低(降低幅度达23%), 助催化剂的用量可降低54%, 所得共聚物中无规序列含量提高幅度达10%^[7]. 进一步采用复合添加剂, 如在Z-N钒系催化剂中加入醇、酚、 α -二亚胺和卤代烷烃等化合物, 提高了聚合反应活性、 α -烯烃和二烯烃的转化率及插入率, 同时减少了未参与共聚单体的回收量, 提高了单体利用率. 此外, 在共聚反应中还可提高共聚物中无规序列分布的含量, 从而提高共聚物的分子量和产品质量^[8].

2.2 茂金属催化剂及其用于乙烯/丙烯无规共聚物的制备

非桥联单茂钛类催化剂在催化乙烯与 α -烯烃共聚反应时具有催化活性高、 α -烯烃插入率高、热稳定性好等优点. DSM公司在Nova公司技术的基础上开发了一系列含单阴离子配体的单茂钛催化剂. 含脒基配体的单茂钛催化剂催化乙烯/丙烯/非共轭二烯三元共聚时具有

高催化活性 $\sim 4.7 \times 10^7 \text{ g polymer mol}^{-1} \text{ of Ti h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)^[9,10]. 基于此类催化剂, Lanxess公司开发了先进催化弹性体技术(ACE技术), 成功应用于高品质乙丙橡胶的工业化生产^[9,11]. 对氮原子相连的取代基进行改进与修饰, 可得到含有胍^[12]、咪唑啉亚胺^[13]和膦亚胺^[14]配体的单茂钛配合物, 在MAO或有机硼助催化剂作用下, 这些单茂钛配合物均对催化乙烯/丙烯/非共轭二烯三元共聚具有高活性. 在配位聚合中, 配体的结构对催化性能和聚合产物的微观结构具有很大影响, 研究配体结构的影响对高效催化剂设计具有重要意义. 为了研究氮负离子结构对单茂钛催化剂的催化性能和乙丙共聚产物的微观结构的影响, 我们设计合成了系列含有氮负离子配体的单茂钛配合物, 如图1所示. 配体的结构对金属中心钛原子周围的环境有较大影响, **T5**中Ti-N键最短, 说明配体与Ti的作用最强, 起到更好地稳定钛配合物的作用. 为了提高催化剂在己烷中的溶解性, 进一步合成了含有异辛酸配体的单茂钛配合物**T6**^[15].

在MAO或MMAO助催化剂作用下, 用上述单茂金属配合物催化乙烯/丙烯共聚, 结果表明, 配体结构对催化活性、共聚产物中丙烯含量以及序列结构有较大影响. 由于单茂钛配合物**T1**中配体的给电子能力弱, 其催化乙烯/丙烯共聚时催化活性非常低. 增加配体的给电子能力可提高催化活性. **T2**、**T4**、**T5**中配体的给电子能力依次增加, 催化活性依次提高, 同时, 所得共聚物中丙烯含量依次增加. 在配体的电子效应和位阻效应的共同作用下, 以**T5**为主催化剂时, 乙烯单体的竞聚率最低, 丙烯单体的竞聚率最高, 如图2(a)所示, 从而使得到的乙丙共聚物中EEE序列含量大大降低, PPP序列含量略有提高, 而EEP、EPE、PEP和PPE无规序列含量之和提高, 如图2(b)所示. 在**T5**的基础上引入异辛酸配体可提高催化剂在己烷中的溶解性, 得到可溶于己烷的催化剂体系. 以**T6**为主催化剂可达到与**T5**相似的催化活性, 得到的共聚物的分子量分布窄($M_w/M_n=2.3$)、丙烯结合量高, 如图3所示, 同时以**T6**/MMAO为催化剂得到的共聚物的分子量比**T5**/MAO催化体系得到的聚合物的分子量要高得多, 且采用**T6**/MMAO催化体系制备的乙丙共聚物中交替序列含量高. **T6**/MMAO催化体系的另一显著特点在于聚合反应过程可控性更好, 与**T5**/MAO催化体系相比, **T6**/MMAO催化体系催化乙烯/丙烯共聚物时在较长时间段内单体转化率缓慢增加, 同时得到的共聚物的共聚组

成变化不大^[15].

2.3 非茂单活性中心催化剂及其用于乙烯/丙烯无规共聚物的制备

非茂单活性中心催化剂在乙烯均聚以及乙烯与1-己烯或1-辛烯等高级 α -烯烃共聚中有很多应用, 但是采用非茂单活性中心催化剂催化乙烯/丙烯共聚制备弹性体材料的研究不多^[11,16]. 如2.1小节所述, Z-N钕系催化剂是目前工业生产乙丙橡胶采用的主要催化剂之一, 但由于Z-N催化剂多活性中心的特点, 可控性较差. 通过配体与钕化合物反应得到具有确定结构的钕配合物用于乙烯/丙烯配位共聚反应, 可解决Z-N钕系催化剂多活性中心和可控性差的问题^[16]. 我们采用空间位阻和电子效应容易调节的氮杂环卡宾(NHC)配体与 VOCl_3 反应形成在空气中能够稳定存在的钕配合物, 如图4所示. 配体的结构影响钕配合物的结构, 配体的供电子性增强, 钕配合物的紫外-可见光谱图中的配体-金属电子转移跃迁的吸收峰波长向长波长方向移动, 如图5所示, 说明给电子配体有稳定钕配合物的作用^[17].

在 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 作用下, 含NHC配体的钕配合物**V1**~**V4**催化乙烯/丙烯共聚反应, 可制备无规乙丙共聚物. **V2**在低助催化剂用量下($\text{Al/V}=30$)即可得到高催化活性, 而**V4**需要较高助催化剂用量才能达到高催化活性, 体现了配体的电子效应和位阻效应对催化性能的影响, 如图6所示. 在 $\text{Al/V}>100$ 的助催化剂用量下, **V3**和**V4**催化乙烯/丙烯共聚的催化活性没有明显降低, 说明这两个催化剂稳定性好、不容易被过量的助催化剂还原. 此外, 在 $\text{Al/V}=125$ 的助催化剂用量下, **V4**催化乙烯/丙烯共聚得到的乙丙共聚物的重均分子量为 $732000 \text{ g mol}^{-1}$, M_w/M_n 为2.5, 体现了该催化体系单活性中心的特点, 且聚合反应过程中向助催化剂的链转移并不明显. 与 VOCl_3 相比, 该催化体系的另一特点是制备的乙丙共聚物中长序列乙烯结晶链段含量低. **V1**~**V4**作为主催化剂制备的乙丙共聚物的示差扫描量热测定记录的热谱图(DSC)中没有明显的熔融峰, 通过核磁共振碳谱(^{13}C NMR)计算得到的序列含量, 如图7所示, 表明由**V2**和**V4**制备的乙丙无规共聚物中无规序列含量高于 VOCl_3 为主催化剂制备的乙丙共聚物中无规序列含量^[17].

图 1 含不同氮负离子配体的单茂钛配合物的合成及其晶体结构^[15] (网络版彩图)

Figure 1 Synthesis of half-titanocenes containing monodentate anionic nitrogen ligands and molecular structures of T1, T2 and T5 [15] (color online).

3 异丁烯可控正离子聚合

引发体系是正离子聚合的核心,也是其发展历程中永恒的主题^[18]. 20世纪80年代中期,美国Kennedy研究组^[19]和日本Higashimura研究组^[20]分别几乎同时实现了异丁烯和乙烯基醚的活性正离子聚合,成为该领域发展史上重要的里程碑. 在异丁烯活性正离子聚合中,共引发剂Lewis酸 BCl_3 或 TiCl_4 用量高,在工业化应

用中会带来严重腐蚀及难以脱除等一系列问题. 美国Shaffer研究组^[21]和Faust研究组^[22]分别以甲基氯化铝为Lewis酸以降低其用量,但其化学性质活泼、危险性大、价格昂贵. 我们开发了基于环境友好的 FeCl_3 的异丁烯活性正离子聚合新引发体系,其用量仅为不到传统体系的1/10,设计合成了窄分子量分布($M_w/M_n \leq 1.2$)的叔氯端基官能化聚异丁烯和聚苯乙烯-*b*-聚异丁烯-*b*-聚苯乙烯三嵌段共聚物,为异丁烯可控/活性正离子

图2 (a) 典型的乙丙共聚物的 ^{13}C NMR谱图及不同催化体系下的单体竞聚率; (b) 不同催化剂制备的乙丙共聚物的序列分布情况^[15] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Representative ^{13}C NMR spectrum of ethylene-propylene copolymer and the reactivity ratio of ethylene (r_E) and propylene (r_P) for different catalytic systems; (b) triad fractions of ethylene-propylene copolymers prepared by different catalytic systems^[15] (color online).

聚合增添了一类新体系^[23]. 最近, Kennedy研究组^[24-26]也报道了一类引发异丁烯活性正离子聚合体系.

此外, 我们从引发体系出发, 引入特定结构化合物来调节活性中心离子性及空间位阻, 减少了甚至抑制了链转移或链终止副反应, 在相对温和的反应条件下

图4 含NHC配体的钒配合物的合成^[17]

Figure 4 Synthesis of vanadium complexes containing NHC ligands^[17].

图3 T5/MAO和T6/MMAO催化体系催化乙烯/丙烯共聚所得聚合物的丙烯含量以及所得聚合物的凝胶渗透色谱(GPC)曲线^[15] (网络版彩图)

Figure 3 Propylene contents in resulting ethylene-propylene copolymers prepared by using T5/MAO and T6/MMAO catalytic systems and representative GPC traces of resulting ethylene-propylene copolymers^[15] (color online).

合成高分子量异丁烯聚合物, 节能降耗^[27-35]. 通过在同一反应器中两种引发中心引发单体聚合, 直接调控聚合产物的分子量与分子量分布^[33-35].

除了控制分子量, 还可通过引发体系的设计控制聚合物链末端的结构. 通过调节活性链端反离子结构、活性中心周围微环境、聚合温度及反应介质极性, 我们实现了采用传统Lewis酸共引发异丁烯以链转移主导的可控正离子聚合, 并通过活性链端 β -H高选择性的脱除, 原位高效制备了链末端 α -双键含量可达98 mol%左右的高反应活性聚异丁烯(highly reactive PIB, HRPIB), 如图8所示. 分子量通常在800~10000 g/mol, 其聚合反应机理如图9所示^[36]. 本研究组^[36-50]还发展了

图 5 含NHC配体的钒配合物及其紫外-可见光谱图^[17] (网络版彩图)

Figure 5 The structure and UV-vis spectra of vanadium complexes containing NHC ligands [17] (color online).

图 7 典型的乙丙共聚物中三元组序列含量^[17] (网络版彩图)

Figure 7 The triad sequence distribution of typical ethylene-propylene copolymer [17] (color online).

图 6 不同钒配合物催化乙烯/丙烯共聚的催化活性及典型的共聚物的GPC谱图^[17] (网络版彩图)

Figure 6 Catalytic activity of vanadium complexes and representative GPC trace of ethylene/propylene copolymer [17] (color online).

混合C₄馏分(含有正丁烷、异丁烷、丁烯-1、丁烯-2)中异丁烯组分高效选择性正离子聚合方法, 制备出纯净的HRPIB, 发展了一种资源高效利用、无需外加溶剂的HRPIB可控制备新方法, 工艺流程简化、节能降耗。Kostjuk研究组^[51-53]及Faust研究组^[54-56]也分别在AlCl₃、AlR_mCl_{3-m}或GaCl₃共引发体系下合成HRPIB方面开展了研究。

此外, 通过保护活性中心、快速链增长、抑制失活反应及构建反应微区等方法, 实现了异丁烯及其与

异戊二烯在水相反应介质中的高效非均相正离子聚合, 聚合产物分子量高达900 kg mol⁻¹以上, 发展了非极性烯烃单体在极性水相介质中的非均相聚合的新方法与新工艺, 并在放大实验中进一步验证了高效非均相可控正离子聚合的新方法与新技术^[57-72]。通过高分子化学与化学工程的学科交叉融合以及研究团队的紧密合作, 建立了正离子连续聚合旋转床反应器装置(规模: 百吨级), 实现了在具有微观分子混合特性的旋转填充床反应器中进行快速正离子聚合, 高效制备了高分子量丁基橡胶和高反应活性聚异丁烯^[73-75]。

4 烯烃可控聚合与大分子工程

通过烯烃可控聚合方法, 可以进行大分子设计与合成, 得到设计分子量和窄分子量分布的聚合物、序列分布可控的共聚物、带有官能基团的功能化聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物、支化与超支化聚合物, 从而实现由烯烃可控聚合的大分子工程。

在乙烯/丙烯可控配位聚合中, 我们通过催化剂设计, 可制备高分子量、窄分子量分布的乙丙共聚物, 共聚物中无规序列含量高, 也能制备可控长链支化的乙丙共聚物^[7,8,15,17]。

在异丁烯可控正离子共聚合中, 我们设计合成了基于聚异丁烯的系列接枝共聚物, 通过大分子引发剂引发异丁烯阳离子聚合是合成异丁烯基接枝共聚物的

图 8 由C₄馏分高效选择性正离子聚合直接制备HRPIB的¹³C NMR谱图及其与商业化HRPIB的对比^[36]

Figure 8 Comparison of ¹³C NMR spectra of highly reactive polyisobutylene prepared in C₄ fractions with the commercial product HRPIB [36].

Initiation:

propagation:

termination:

double bond transfer reaction:

图 9 由异丁烯正离子聚合制备HRPIB的可能机理^[36]

Figure 9 The possible mechanism of synthesis of HRPIB via selective cationic polymerization of isobutylene [36].

"Grafting onto" method

"Grafting from" method

Macromonomer method

图 10 接枝共聚物的合成方法^[76]

Figure 10 General process for synthesis of graft copolymers [76].

重要方法之一(图10)^[76]. 我们先通过自由基聚合方法设计合成了醋酸乙烯酯与醋酸异丙烯酯的无规共聚物, 即聚(醋酸乙烯酯-co-乙酸异丙烯酯, PVIPA), 并进一步采用该共聚物为大分子引发剂, 其主链上的醋酸异丙烯酯结构单元为引发活性点, 通过共引发剂TiCl₄

的作用产生叔碳正离子活性中心, 引发异丁烯进行正离子接枝聚合, 合成出聚(醋酸乙烯酯-*co*-乙酸异丙烯酯)-*g*-聚异丁烯接枝共聚物^[77,78]. 将对氯甲基苯乙烯结构单元引入聚醋酸乙烯酯的大分子链上, 即以聚(对氯甲基苯乙烯-*co*-醋酸乙烯酯)共聚物作为大分子引发剂, 在TiCl₄共引发作用下引发异丁烯正离子聚合反应, 得到聚(对氯甲基苯乙烯-*co*-醋酸乙烯酯)-*g*-聚异丁烯接枝共聚物^[79].

此外, 我们通过可控/活性阳离子聚合与阳离子开环聚合相结合, 通过“接入接枝(*grafting onto*)”方法, 设计合成了支链含聚异丁烯链段的接枝共聚物^[80-85].

5 结论

烯烃可控配位聚合和正离子聚合在材料合成中具有重要作用, 其中新催化剂/引发体系的开发是推动烯烃可控聚合发展的重要动力. 在开发新催化剂/引发体系的基础上, 发展与之相匹配的聚合新方法与新工艺对于新催化剂/引发体系的应用具有重要作用. 因此, 发展烯烃可控聚合新催化剂/引发体系、聚合新方法与新工艺, 为实现绿色低碳高分子化工过程及相关产品工程(新结构、新功能、高性能与高品质)提供了新思路与新技术.

参考文献

- Arriola DJ, Carnahan EM, Hustad PD, Kuhlman RL, Wenzel TT. *Science*, 2006, 312: 714–719
- Eagan JM, Xu J, Di Girolamo R, Thurber CM, Macosko CW, LaPointe AM, Bates FS, Coates GW. *Science*, 2017, 355: 814–816
- Cai XP, Chen WQ, Guan Y. *Ethylene-Propylene Rubber and Polyolefin Thermoplastic Elastomers*. Beijing: China Petrochemical Press (in Chinese) [蔡小平, 陈文启, 关颖. 乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体. 北京: 中国石化出版社, 2011]
- (a) Kaminsky W, Laban A. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 222: 47–61; (b) Kaminsky W, Sinn H. *Adv Polym Sci*, 2013, 258: 1–28
- Wang W, Fan ZQ, Feng LX. *China Syn Rubber Ind*, 2000, 23: 123–127 (in Chinese) [王伟, 范志强, 封麟先. 合成橡胶工业, 2000, 23: 123–127]
- Ravishankar PS. *Rubber Chem Tech*, 2012, 85: 327–349
- Wu YX, Zhang ZQ, Zhang S, He LX, Zhang T, Wang YJ. Vanadium-based catalyst system for olefin polymerization. China Patent, CN 106977633A, 2016-01-18 (in Chinese) [吴一弦, 张志乾, 张树, 何兰霞, 张腾, 王云杰. 一种用于烯烃聚合的钒基催化体系. 中国专利, CN 106977633A, 2016-01-18]
- Wu YX, Zhang S, Hao XF, Zhou BQ. Vanadium based catalyst and method for the preparation of polyolefin using same. China Patent, CN 201710499569.0, 2017-06-27 (in Chinese) [吴一弦, 张树, 郝小飞, 周百青. 一种钒系催化剂及制备烯烃聚合物的方法. 中国专利, CN 201710499569.0, 2017-06-27]
- van Doremaele G, van Duin M, Valla M, Berthoud A. *J Polym Sci Part A*, 2017, 55: 2877–2891
- Collins RA, Russell AF, Scott RTW, Bernardo R, van Doremaele GHJ, Berthoud A, Mountford P. *Organometallics*, 2017, 36: 2167–2181
- Baier MC, Zuideveld MA, Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9722–9744
- van Doremaele GHJ, Zuideveld MA, Leblanc A, Norambuena VFQ. Catalyst component for the polymerization of olefins having a guanidinate ligand. European Patent, EP 2319874A1, 2011
- Windmuller P, Van Doremaele G. Process for the production of a polymer comprising monomeric units of ethylene, an-olefin and a vinyl norbornene. World Patent, WO 2005005496A2, 2005
- von Haken SRE, Stephan DW, Brown SJ, Jeremic D, Wang Q. Cyclopentadienyl/phosphinimine catalyst with one and only one activatable ligand. World Patent, WO 0005236A1, 2000
- Zhang ZQ, Qu JT, Zhang S, Miao QP, Wu YX. *Polym Chem*, 2018, 9: 48–59
- Nomura K, Zhang S. *Chem Rev*, 2010, 111: 2342–2362
- Zhang S, Zhang WC, Shang DD, Zhang ZQ, Wu YX. *Dalton Trans*, 2015, 44: 15264–15270
- Wu YX, Zhou Q, Du J, Wang N. *Acta Polym Sin*, 2017, 7: 1047–1057 (in Chinese) [吴一弦, 周琦, 杜杰, 王楠. 高分子学报, 2017, 7: 1047–1057]
- Faust R, Kennedy JP. *Polym Bull*, 1986, 15: 317–323
- Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1984, 17: 265–268
- Bahadur M, Shaffer TD, Ashbaugh JR. *Macromolecules*, 2000, 33: 9548–9552

- 22 Hadjikyriacou S, Acar M, Faust R. *Macromolecules*, 2004, 37: 7543–7547
- 23 Yan PF, Guo AR, Liu Q, Wu YX. *J Polym Sci A*, 2012, 50: 3383–3392
- 24 Nugay T, Keszler BL, Deodhar T, Nugay N, Kennedy JP. *J Polym Sci Part A*, 2017, 55: 3716–3724
- 25 Nugay N, Nugay T, Deodhar T, Keszler BL, Kennedy JP. *J Polym Sci Part A*, 2018, 56: 705–713
- 26 Nugay T, Deodhar T, Nugay N, Kennedy JP. *J Polym Sci Part A*, 2018, 55: 1140–1145
- 27 Wu Y, Wu G, Sun Y, Wang Y, Wang Z, Ma Y. *Desed Monom Polym*, 1999, 2: 165–172
- 28 Wu Y, Wu G. *J Polym Sci*, 2002, 40: 2209–2214
- 29 Liu X, Wu YX, Zhang CL, Zhang B, Li Y, Xu X, Wu GY. *Acta Polym Sin*, 2007, 3: 255–261 (in Chinese) [刘迅, 吴一弦, 张成龙, 张蓓, 李艳, 徐旭, 武冠英. 高分子学报, 2007, 3: 255–261]
- 30 Li Y, Wu Y, Xu X, Liang L, Wu G. *J Polym Sci A*, 2007, 45: 3053–3061
- 31 Li Y, Wu Y, Liang L, Li Y, Wu G. *Chin J Polym Sci*, 2010, 28: 55–62
- 32 Huang Q, He P, Wang J, Wu Y. *Chin J Polym Sci*, 2013, 31: 1139–1147
- 33 Wu YX, Xu X, Li Y, Wu GY, Zheng GJ. Method for preparing isoolefin homopolymer or copolymer by cationic polymerization. China Patent, CN 200510123423.3, 2009-08-05 (in Chinese) [吴一弦, 徐旭, 李艳, 武冠英, 郑国军. 一种异烯炔聚合物或共聚物的制备方法. 中国专利, CN 200510123423.3, 2009-08-05]
- 34 Wu YX, Li Y, Liang LH, Li Y, Xu RW, Wu GY. Cationic polymerization initiator system and its use in manufacture of polyisobutylene and butyl rubber. China Patent, CN 200810114888.6, 2011-04-20 (in Chinese) [吴一弦, 李艳, 梁立虎, 李艳, 徐日炜, 武冠英. 一种阳离子聚合引发体系及其应用. 中国专利, CN 200810114888.6, 2011-04-20]
- 35 Wu YX, Huang Q, Liu Q, Ren HN. Method for controllable cationic polymerization of vinyl monomers. China Patent, CN 200910089076.5, 2012-07-04 (in Chinese) [吴一弦, 黄强, 刘强, 任慧宁. 一种乙烯单体可控阳离子聚合方法. 中国专利, CN 200910089076.5, 2012-07-04]
- 36 Zhang LB, Wu YX, Zhou P, Xu RW. *Polym Adv Technol*, 2012, 23: 522–528
- 37 Yang X, Guo A, Xu H, Wu Y. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132: 42232
- 38 Wu YX, Ye XL. Method for preparation of polyisobutylene. China Patent, CN 200610076695.7, 2009-07-01 (in Chinese) [吴一弦, 叶晓林. 聚异丁烯的制备方法. 中国专利, CN 200610076695.7, 2009-07-01]
- 39 Wu YX, Liu G. Method for preparing high-reactivity polyisobutene. China Patent, CN 200610056736.6, 2009-12-23 (in Chinese) [吴一弦, 刘刚. 高反应活性聚异丁烯的制备方法. 中国专利, CN 200610056736.6, 2009-12-23]
- 40 Wu YX, Liu Q, Zhang Y. Method for preparing high-reactivity polyisobutene. China Patent, CN 200810115711.8, 2011-04-20 (in Chinese) [吴一弦, 刘强, 张瑜. 高反应活性聚异丁烯的制备方法. 中国专利, CN 200810115711.8, 2011-04-20]
- 41 Wu YX, Zhang LB, Liu Q, Zhou P. Initiation system for the synthesis of high-reactivity polyisobutene. China Patent, CN 200810115710.3, 2011-05-18 (in Chinese) [吴一弦, 张来宝, 刘强, 周鹏. 一种用于合成高反应活性聚异丁烯的引发体系. 中国专利, CN 200810115710.3, 2011-05-18]
- 42 Wu YX, Zhang LB, Zhou P. Initiation system for preparation of high reactivity polyisobutylene. China Patent, CN 200910076984.0, 2011-07-20 (in Chinese) [吴一弦, 张来宝, 周鹏. 用于制备高反应活性聚异丁烯的引发体系. 中国专利, CN 200910076984.0, 2011-07-20]
- 43 Wu YX, Liu Q, Yan PF. Initiation system for preparation of high reactivity polyisobutylene and copolymer. China Patent, CN 200910089266.7, 2013-03-13 (in Chinese) [吴一弦, 刘强, 严鹏飞. 制备高反应活性聚异丁烯及其共聚物的引发体系. 中国专利, CN 200910089266.7, 2013-03-13]
- 44 Wu YX, Zhang Y, Liu Q. Initiation system for preparation of high reactivity polyisobutylene and its application. China Patent, CN 201110124655.6, 2014-05-07 (in Chinese) [吴一弦, 张瑜, 刘强. 一种制备高反应活性聚异丁烯的引发体系及应用. 中国专利, CN 201110124655.6, 2014-05-07]
- 45 Wu YX, Guo AR, Yang XJ, Xu HC. Titanium tetrachloride co-initiating system and method for preparing highly reactive polyisobutylene. China Patent, CN 201310042536.5, 2016-08-24 (in Chinese) [吴一弦, 郭安儒, 杨小健, 徐会超. 一种四氯化钛共引发体系及其用于制备高反应活性聚异丁烯的方法. 中国专利, CN 201310042536.5, 2016-08-24]
- 46 Lin T, Wu YX, Ye XL, Zhang LB, Huang QG, Wu GY. *Acta Polym Sin*, 2008, 2: 129–135 (in Chinese) [林涛, 吴一弦, 叶晓林, 张来宝, 黄启谷, 武冠英. 高分子学报, 2008, 2: 129–135]
- 47 Liu Q, Wu YX, Zhang Y, Yan PF, Xu RW. *Polymer*, 2010, 51: 5960–5969
- 48 Liu Q, Wu Y, Yan P, Zhang Y, Xu R. *Macromolecules*, 2011, 44: 1866–1875

- 49 Zhang L, Wu Y, Zhou P, Wu G, Yang W, Yu D. *Chin J Polym Sci*, 2011, 29: 360–367
- 50 Guo AR, Yang XJ, Yan PF, Wu YX. *J Polym Sci Part A*, 2013, 51: 4200–4212
- 51 Vasilenko IV, Frolov AN, Kostjuk SV. *Macromolecules*, 2010, 43: 5503–5507
- 52 Kostjuk SV, Vasilenko IV, Shiman DI, Frolov AN, Gaponik LV. *Macromol Symp*, 2015, 349: 94–103
- 53 Vasilenko IV, Bereziianko IA, Shiman DI, Kostjuk SV. *Polym Chem*, 2016, 7: 5615–5619
- 54 Kumar R, Dimitrov P, Bartelson KJ, Emert J, Faust R. *Macromolecules*, 2012, 45: 8598–8603
- 55 Bartelson KJ, De P, Kumar R, Emert J, Faust R. *Polymer*, 2013, 54: 4858–4863
- 56 Kumar R, Zheng B, Huang KW, Emert J, Faust R. *Macromolecules*, 2014, 47: 1959–1965
- 57 Wu YX, Huang Q. Cationic polymerization of vinyl monomer. China Patent, CN 200910092795.2, 2012-12-12 (in Chinese) [吴一弦, 黄强. 乙烯基单体阳离子聚合的方法. 中国专利, CN 200910092795.2, 2012-12-12]
- 58 Wu YX, Zhou H, Huang Q, He P. Initiator system for cationic polymerization and polymerization method using same. China Patent, CN 201010257363.5, 2013-12-04 (in Chinese) [吴一弦, 周晗, 黄强, 何平. 一种阳离子聚合的引发体系及聚合方法. 中国专利, CN 201010257363.5, 2013-12-04]
- 59 Wu YX, Huang Q, Jin RT, Zhou H. A method for cationic polymerization. China Patent, CN 201010257364.X, 2013-12-11 (in Chinese) [吴一弦, 黄强, 金如婷, 周晗. 一种阳离子聚合方法. 中国专利, CN 201010257364.X, 2013-12-11]
- 60 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Iso-olefin polymer and preparation method thereof. China Patent, CN 201080042723.8, 2014-03-05 (in Chinese) [吴一弦, 黄强, 周晗, 金如婷, 何平. 异烯烃聚合及其制备工艺. 中国专利, CN 201080042723.8, 2014-03-05]
- 61 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Initiator system for cationic polymerization and polymerization method using same. China Patent, CN 201080042722.3, 2015-05-13 (in Chinese) [吴一弦, 黄强, 周晗, 金如婷, 何平. 阳离子聚合引发体系及聚合方法. 中国专利, CN 201080042722.3, 2015-05-13]
- 62 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Initiating system for cationic polymerization and polymerization process. Singapore Patent, SG 179661, 2013-03-28
- 63 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Isoolefin polymers and process for preparing thereof. Singapore Patent, SG 179655, 2013-04-15
- 64 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Initiating system for cationic polymerization and polymerization process. Russian Patent, RU 2506277, 2014-02-10
- 65 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Isoolefin polymers and process for preparing thereof. Russian Patent, RU 2499004, 2013-11-20
- 66 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Isoolefin polymers and process for preparing thereof. USA Patent, US 8883943, 2015-11-11
- 67 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Initiating system for cationic polymerization and polymerization process. USA Patent, US 8937138, 2015-01-20
- 68 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Initiating system for cationic polymerization and polymerization process. Canada Patent, CA 2775006, 2015-06-16
- 69 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Isoolefin polymers and process for preparing thereof. Canada Patent, CA 2775005, 2015-11-17
- 70 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Isoolefin polymers and process for preparing thereof. Japan Patent, JP 5784021, 2015-09-24
- 71 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Initiating system for cationic polymerization and polymerization process. Korean Patent, KR 10-1632616, 2016-06-22
- 72 Wu YX, Huang Q, Zhou H, Jin RT, He P. Isoolefin polymers and process for preparing thereof. Korean Patent, KR 10-1691127, 2016-12-23
- 73 Chen JF, Gao H, Wu YX, Zou HK, Chu GW, Zhang L. Method for synthesis of butyl rubber. USA Patent, US 7776976, 2010-08-17
- 74 Chen JF, Wu YX, Lv LL, Zou HK, Chu GW, Liu C. Process for manufacture of polyisobutene and polymerization device therefor. China Patent, CN 201010554526.6, 2013-07-24 (in Chinese) [陈建峰, 吴一弦, 吕丽丽, 邹海魁, 初广文, 刘冲. 制备聚异丁烯的工艺方法及聚合装置. 中国专利, CN 201010554526.6, 2013-07-24]
- 75 Chen JF, Gao H, Zou HK, Chu GW, Zhang L, Shao L, Xiang Y, Wu YX. *AIChE J*, 2009, 25: 1053–1062
- 76 Guo AR, Yu R, Yu JP, Zhao LL, Yang F, Zhang Y, Wu YX. *Chin Polym Bull*, 2013, 4: 51–86 (in Chinese) [郭安儒, 俞瑞, 于建鹏, 赵立莉, 杨璠, 张宇, 吴一弦. 高分子通报, 2013, 4: 51–86]
- 77 Liu CY, Wu YX, Li D, Li QY, Feng L, Xu RW, Wu GY. *Acta Polym Sin*, 2007, 12: 1127–1134 (in Chinese) [刘耀昌, 吴一弦, 李狄, 李庆元, 冯丽, 徐日炜, 武冠英. 高分子学报, 2007, 12: 1127–1134]
- 78 Huang L, Wu Y, Liu Y, Qiu Y, Ran F, Wu G. *Acta Polym Sin*, 2006, 6: 467–473 (in Chinese) [黄丽, 吴一弦, 刘耀昌, 邱迎昕, 冉奋, 武冠英. 高分

- 子学报, 2006, 3: 467–73]
- 79 Li QY, Wu YX, Ma WY, Xu RW, Wu GY, Yang WT. *Chin J Polym Sci*, 2010, 28: 449–456
- 80 Wu YX, Guo AR, Lu CJ, Gao Q. Biomass polysaccharides/polyisobutylene graft copolymer and manufacture method. China Patent, CN 201310388850.9, 2013-08-30 (in Chinese) [吴一弦, 郭安儒, 卢聪杰, 高青. 生物质多糖/聚异丁烯接枝共聚物及其制备方法. 中国专利, CN 201310388850.9, 2013-08-30]
- 81 Guo A, Yang W, Yang F, Yu R, Wu Y. *Macromolecules*, 2014, 47: 5450–5461
- 82 Guo A, Yang F, Yu R, Wu Y. *Chin J Polym Sci*, 2015, 33: 23–35
- 83 Wei MJ, Guo AR, Wu YX. *Acta Polym Sin*, 2017, 3: 506–515 (in Chinese) [魏梦娟, 郭安儒, 吴一弦. 高分子学报, 2017, 3: 506–515]
- 84 Liu X, Li SR, Wu YX. *Acta Polym Sin*, 2017, 11: 1753–1761 (in Chinese) [刘晓, 李晟冉, 吴一弦. 高分子学报, 2017, 11: 1753–1761]
- 85 Wu YX, Liu X, Zhang S, Xue XX. Graft copolymer, graft copolymer/silver nano composite and their manufacture methods. China Patent, CN 201710512270.4, 2017-06-28 (in Chinese) [吴一弦, 刘晓, 张树, 薛晓贤. 一种接枝共聚物和接枝共聚物/银纳米复合材料及其制备方法. 中国专利, CN 201710512270.4, 2017-06-28]

Controlled polymerization of olefin and its macromolecular engineering

Shu Zhang, Yi-Xian Wu^{*}

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*}Corresponding author (email: wuyx@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Polyolefin materials, such as polyethylene, polypropylene, polyisobutene, ethylene-propylene rubber and isobutene rubber, play important roles in the industry and our daily life. Polyolefin materials with high performance, various microstructure, sequence distribution and topological structure could be prepared by controlled polymerization of olefin. We summarized the recent work on ethylene/propylene coordination copolymerization and isobutene cationic polymerization to prepare ethylene-propylene rubber, isobutene rubber and polyisobutene. The design and synthesis of Ziegler-Natta vanadium catalysts, half-titanocene catalysts and single-site vanadium catalyst and their application for ethylene/propylene copolymerization were introduced. The novel initiating system for the controlled/living cationic polymerizations, transformation of polymerization character, cationic polymerization in aqueous medium with high efficiency, cationic polymerization in rotating packed bed reactor were developed. The macromolecular engineering based on the controlled polymerization of olefin was also introduced.

Keywords: coordination polymerization, cationic polymerization, ethylene/propylene copolymerization, isobutene polymerization, macromolecular engineering

doi: [10.1360/N032017-00224](https://doi.org/10.1360/N032017-00224)