

http://pmse.scu.edu.cn

星形聚乙烯的合成方法研究进展

陈艳君^{1,2}, 师奇松^{1,3}

(1. 宁波职业技术学院 乙烯工程副产物高质化利用浙江省应用技术协同创新中心; 2. 宁波职业技术学院 化学工程学院, 浙江 宁波 315800; 3. 北京石油化工学院 新材料与化工学院, 北京 102617)

摘要:星形聚乙烯是一类具有特殊拓扑结构的聚乙烯,性能独特,可通过调控臂数和臂长来调控性能。这些调控方法主要取决于星形聚乙烯的合成方法。因此,研究开发星形聚乙烯的高效合成方法非常重要。文中总结了星形聚乙烯的合成方法,主要包括星形聚丁二烯还原法、乙烯配位活性聚合法和端基官能化聚乙烯法。其中,乙烯配位活性聚合法是合成星形聚乙烯最直接的方法(“先核后臂”法和“先臂后核”法),其原理是基于对 α -二亚胺钨配合物催化的乙烯活性聚合进行结构设计,得到臂长和臂数可控的星形聚乙烯。

关键词:星形聚乙烯;配位活性聚合;“先核后臂”法;“先臂后核”法

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2022)05-000

聚合物的拓扑结构是影响聚合物性能的关键因素之一。星形聚合物是指3条及其以上线型聚合物支链(称为“臂”)连接在同一中心上所形成的一类支化结构聚合物^[1-3]。星形聚合物独特的拓扑结构赋予了其独特的性质,如较低的结晶度和特性黏度,以及较小的流体动力学体积等^[4-6]。聚乙烯是世界上产量和需求量大的一种合成高分子材料,无臭、无毒,具有优良的耐低温性能、化学稳定性和电绝缘性,广泛应用于薄膜制品、管材、注射成型制品和电线包裹层等^[7-10]。具有星形拓扑结构的聚乙烯能够将聚乙烯的优点和星形聚合物的特点结合起来,因而具有特殊的学术研究价值和应用价值,而星形聚乙烯的合成是目前限制其应用研究的主要问题。因此,本文将对近年来星形聚乙烯的合成方法进行总结。

1 星形聚丁二烯还原法

在阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合和配位聚合4种连锁聚合反应中,阴离子聚合能够控制链转移和链终止反应,是最早实现活性聚合的一种聚合反应。采用活性阴离子聚合,能够设计合成具

有复杂拓扑结构的聚合物。而用丁二烯的阴离子聚合制备聚丁二烯是工业上广泛应用的一种聚合反应^[11-15],通过控制丁二烯聚合过程中的选择性,可得到1,4-聚丁二烯。而通过1,4-聚丁二烯还原,则可制备聚乙烯。因此,先通过活性阴离子聚合,制备具有复杂拓扑结构的1,4-聚丁二烯,再进行加氢还原,可得到具有复杂拓扑结构的聚乙烯。采用星形1,4-聚丁二烯制备星形聚乙烯是一种常用的方法^[16-20],例如,Knauß等^[19]先以叔丁基锂为引发剂引发丁二烯聚合得到1,4-聚丁二烯活性链(1,4-结构单元含量为88.3%~93.1%),再以对二甲基氯硅基苯乙烯为交联剂,得到星形1,4-聚丁二烯,最后通过加氢还原反应,得到星形聚乙烯,如图1所示。以数均分子量为640的1,4-聚丁二烯为臂,可得到平均臂数为12.6的星形聚合物,而以数均分子量为 1.6×10^4 的1,4-聚丁二烯为臂,可得到平均臂数为5.3的星形聚合物。然而,该方法需要对双键进行还原反应,成本高,且丁二烯阴离子聚合很难得到完全选择性的1,4-聚丁二烯,不可避免地会产生1,2-聚丁二烯,其还原后会在聚乙烯链上产生支链,无法得到高度线型聚乙烯臂。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0112

收稿日期:2021-11-06

基金项目:2021年度宁波市公益类科技计划项目(2021S148);浙江省2019年度高校国内访问工程师“校企合作项目”(FG2019041)

通讯联系人:师奇松,主要从事烯烃聚合等研究,E-mail:shiqisong@bipt.edu.cn

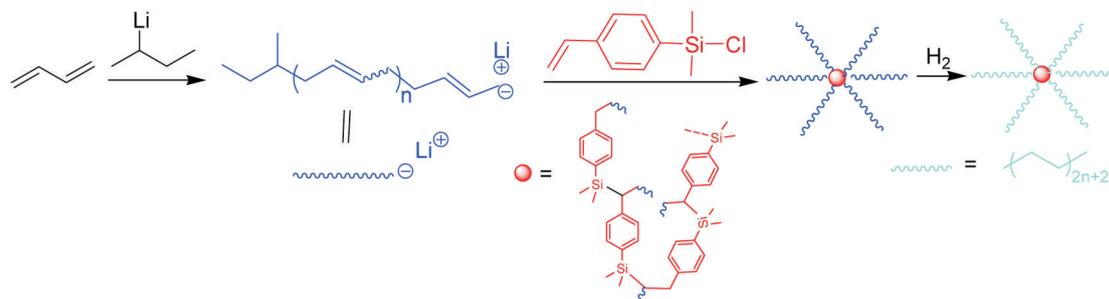


Fig. 1 Scheme for the synthesis of star polyethylene by hydrogenation of star 1,4-polybutadiene^[19]

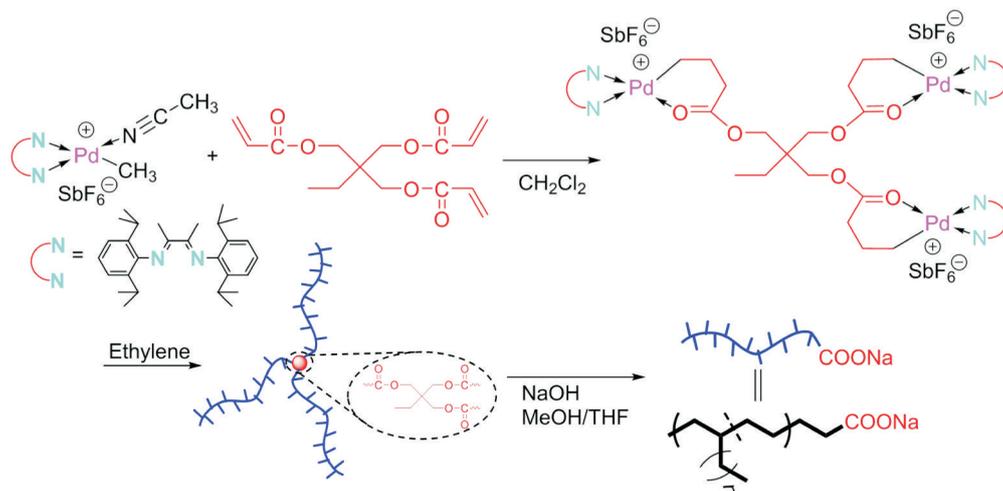


Fig. 2 Scheme for the synthesis of star polyethylene by “core-first” method through living coordination polymerization of ethylene^[34]

2 乙烯配位活性聚合法

采用乙烯配位活性聚合法合成星形聚乙烯是最直接的制备方法，避免了聚丁二烯的还原步骤。但是要实现星形聚乙烯的合成，首先要实现乙烯活性聚合。虽然能够实现乙烯活性聚合的催化体系很多^[21-25]，但适用于星形聚乙烯合成的催化体系有限，目前仅有 α -二亚胺钯催化剂催化乙烯活性聚合制备星形聚乙烯的报道，合成策略包括“先核后臂”法和“先臂后核”法。

2.1 “先核后臂”法

“先核后臂”法是合成星形聚合物的重要方法之一^[3]。在该方法中，先合成含多个活性位点的引发/催化剂“核”，同时引发/催化单体向多个方向活性增长，形成聚合物“臂”。与离子聚合和自由基聚合相比，烯烃配位聚合的难度更大。因此，利用烯烃活性配位聚合技术，以乙烯等烯烃单体为原料合成星形聚烯烃是非常困难的。随着配位聚合技术的发展及单活性中心配位聚合催化剂的研发，烯烃

活性聚合得以实现^[21-25]。然而，设计合成能够催化烯烃从一个共同的中心核同时引发多条“活性链”增长的多核金属催化剂，是“先核后臂”策略制备星形聚烯烃所面临的挑战。Brookhart等^[26,27]首创的二亚胺钯、钌催化剂是烯烃配位聚合的重大突破，近年来在烯烃配位聚合中广泛应用^[28-33]。在合适条件下，该类催化剂可催化乙烯配位活性聚合，制备分子量窄分布的聚乙烯及其嵌段共聚物、遥爪聚合物。利用其独特的合成方法，Ye等^[34]报道了一种新型的二核二亚胺钯催化剂，如图2所示，含乙腈配位的钯配合物与碳原子桥连的含有3个丙烯酸酯的化合物反应，得到3个相同二亚胺钯配合物桥连在一起的三核催化剂。通过乙烯在三核催化剂上进行配位活性聚合，采用“先核后臂”法合成了三臂星形聚乙烯，如图2所示。在聚合过程中，每隔1 h取样，用Et₃SiH淬灭得到不同长度的星形聚合物。对所得星形聚合物进行GPC测试，结果表明，聚合物的相对分子质量随着反应时间的延长线性增加。聚合物的分子量分布窄，在1.05~1.12范围内。采用单核催化剂催化乙

烯活性聚合得到线型聚乙烯。相同反应时间得到的星形聚乙烯的相对分子质量是线型聚乙烯相对分子质量的3倍,说明确实得到了三臂星形聚乙烯。

上述方法的局限性在于合成的星形聚合物中臂的数目(通常在3~8之间)和核的尺寸均比通过“先臂后核”方法制备的星形聚合物小,这主要是由所用的多核催化剂活性位点的数目核大小决定的,而活性位点数目多、尺寸大的多核催化剂的制备难度大。Guan等^[35]采用乙烯与TBDPS保护的2,2-二甲基-4-戊烯-1-醇共聚,然后脱去TBDPS保护基,得到多羟基树枝状共聚物。通过羟基与丁烯酰氯反应,将树枝状聚合物

上的羟基转化为丁烯酸酯。在 $\text{NaB}(\text{Ar}^F)_4$ ($\text{Ar}^F=3,5$ -三氟甲基)苯基)作用下,丁烯酸酯基与钯催化剂前体反应,可在树枝状聚合物上引入多个催化乙烯链行走聚合的活性位点,得到可制备星形聚合物的核。将上述得到的核在低压下催化乙烯聚合反应,得到臂为支化聚乙烯的星形聚乙烯,如图3所示。DLS分析表明,得到的星形聚乙烯的直径约为60 nm。

Ye等^[36]采用相似的策略,合成了臂长和臂数均可控的多臂星形聚乙烯。同样采用Brookhart型钯催化剂,先催化乙烯与丙烯酸丁二醇酯共聚,通过控制丙烯酸丁二醇酯的量和保持低的乙烯压力,得

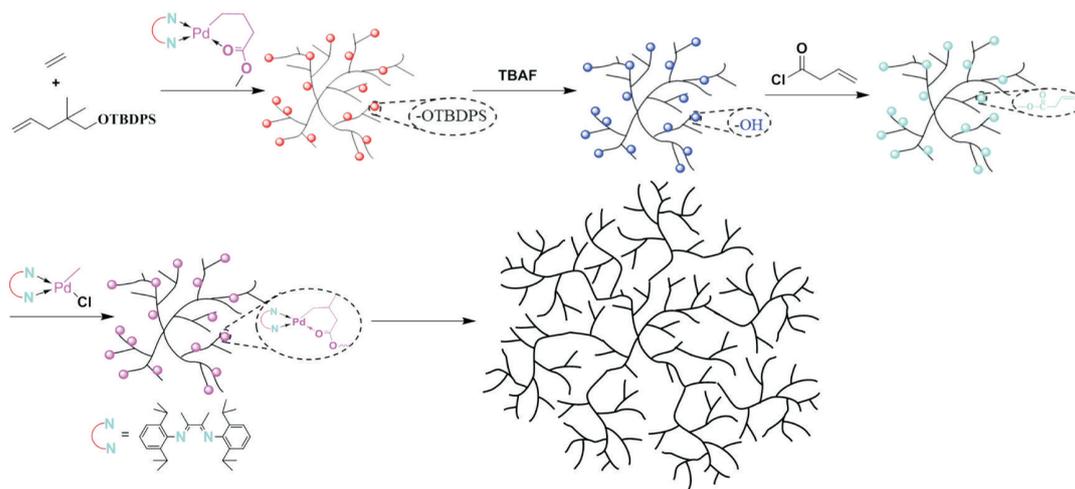


Fig. 3 Scheme for the synthesis of star polyethylene by “core-first” method through living coordination polymerization of ethylene ^[35]

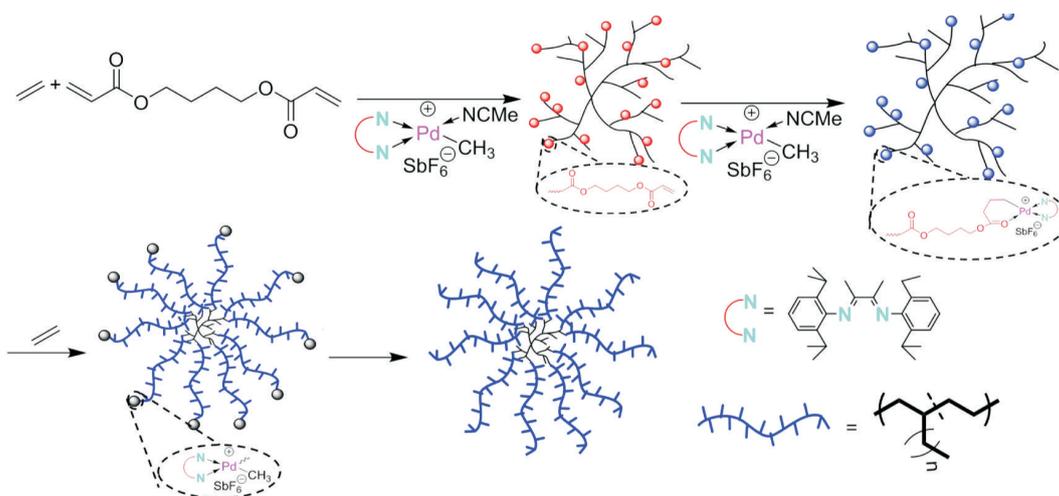


Fig.4 Scheme for the synthesis of star polyethylene by “core-first” method through living coordination polymerization of ethylene ^[36]

到含有不同未反应双键数的树枝状乙烯共聚物。得到的共聚物与乙腈配位的钯配合物反应,可将催化剂活性中心锚定在聚合物上。进一步在较高的乙烯压力下,树枝状乙烯共聚物上的钯催化剂活性中心催化乙烯聚合,得到支化聚乙烯链,终止聚合

反应后,即得到一种具有核壳结构的星形聚乙烯,如图4所示。这些星形聚乙烯的核是超支化聚乙烯,壳是少量支化的聚乙烯,数均分子量可达到137.9万,平均臂数在21以上。由于其特殊的结构,室温下这些星形聚乙烯均能够在四氢呋喃中有很

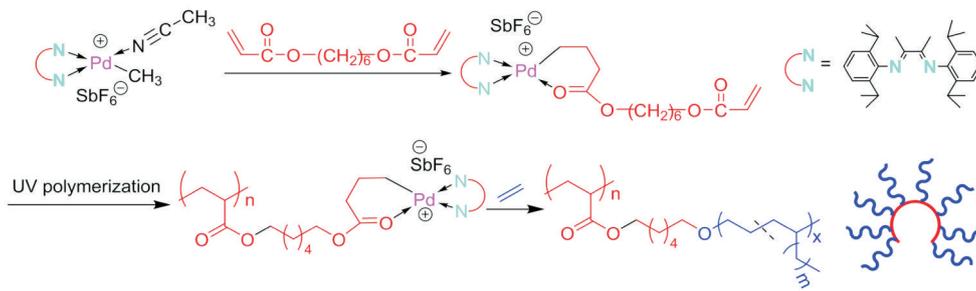


Fig. 5 Scheme for the synthesis of star polyethylene by “arm-first” method through living coordination polymerization of ethylene^[37]

好的溶解度。

此外, Ye 等还合成了一种含有丙烯酸酯基的钯催化剂, 通过丙烯酸酯基的聚合反应, 得到含有多个钯活性中心的聚合物链, 通过钯活性中心引发乙烯聚合, 得到主链为聚丙烯酸酯、侧链为聚乙烯的梳形聚合物。梳形聚合物通过自组装, 得到星形聚乙烯, 如 Fig. 5 所示^[37]。

2.2 “先臂后核”法

“先臂后核”法是合成星形聚合物的另一重要方法。指预先合成的大分子链作为臂, 再通过臂的交联反应形成星形聚合物^[38]。合成聚乙烯臂的过程中, 需要采用乙烯活性聚合。Ye 等^[38]采用该方法合成了一类具有短支链的聚乙烯臂连接在交联聚二乙烯基苯核上的星形聚乙烯。如 Fig. 6 所示, 先采用功能化的 α -二亚胺钯催化剂催化乙烯配位活性聚合, 得到末端含有溴取代的聚乙烯 (PEMI)。调控聚合反应时间可控制 PEMI 的相对分子质量。以 PEMI 为大分子引发剂, 通过二乙烯基苯的原子转移自由基聚合 (ATRP), 在聚乙烯链末端引入一段聚二乙烯

基苯, 得到两嵌段共聚物聚乙烯-*b*-聚二乙烯基苯。聚二乙烯基苯上未反应的双键可进一步交联, 形成多臂星形聚合物。通过控制加入二乙烯基苯及聚乙烯-*b*-聚二乙烯基苯的量, 可以调控星形聚乙烯中臂的数目, 最终得到的臂长 (相对分子质量分别为 7.3×10^3 , 10.3×10^3 和 13.7×10^3) 和臂数 (5~43 个) 可控的星形聚乙烯。

除了采用二乙烯基苯为交联单体外, 还可选用降冰片二烯为交联单体制备星形聚乙烯, 如 Fig. 7 所示^[39]。同样, 以 α -二亚胺钯催化剂催化乙烯活性聚合, 得到树枝状聚乙烯。在聚合反应结束后, 加入降冰片二烯单体, 在聚乙烯链末端引入聚降冰片二烯结构单元, 得到聚乙烯-*b*-聚降冰片二烯嵌段共聚物。由于降冰片二烯含有 2 个反应几率相同的双键, 在聚合过程中会产生交联, 得到含有少量臂的星形聚乙烯。进一步加入聚乙烯-*b*-聚降冰片二烯嵌段共聚物进行交联反应, 加上星形聚合物之间的交联反应, 得到臂长可调的多臂星形聚乙烯 (臂数最高可达 88)。星形聚合物形成的纳米颗粒的大小

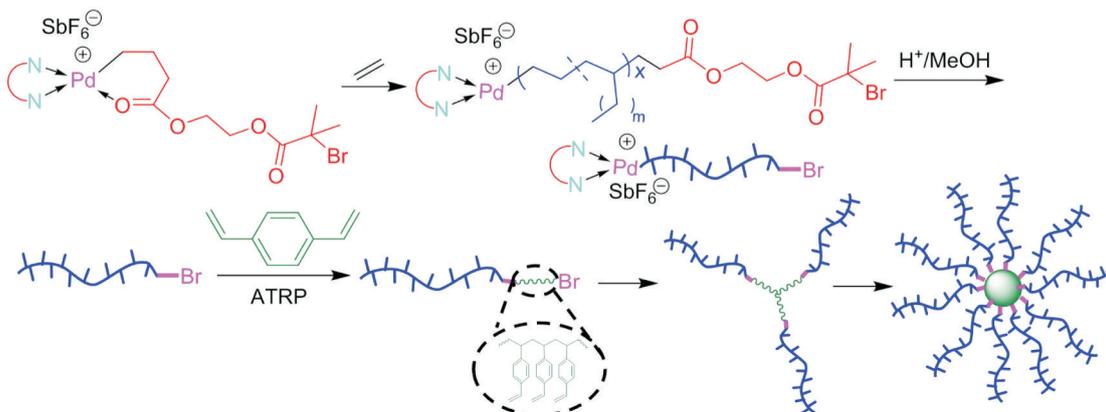


Fig. 6 Scheme for the synthesis of star polyethylene by “arm-first” method through living coordination polymerization of ethylene^[38]

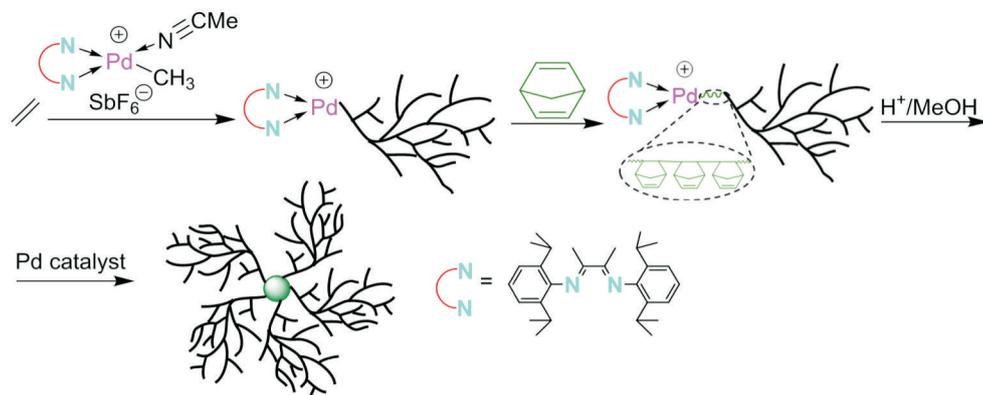


Fig.7 Scheme for the synthesis of star polyethylene by “arm-first” method through living coordination polymerization of ethylene ^[39]

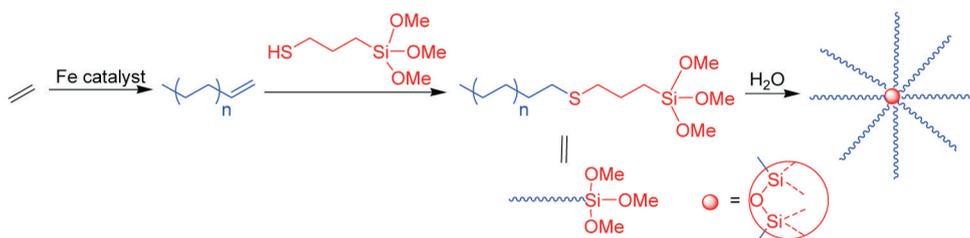


Fig. 8 Scheme for the synthesis of star polyethylene by using chain-end functionalized polyethylene ^[41]

为29~72 nm。

与星形聚丁二烯还原法相比，乙烯配位活性聚合以乙烯为原料，可直接合成星形聚乙烯，步骤简单、成本低。然而，该方法主要采用 α -二亚胺钯催化剂，由于“链行走”的存在，很难得到臂为线型聚乙烯的星形聚乙烯，因此，需要开发新型催化剂催化乙烯活性聚合，在得到线型聚乙烯活性链的基础上可制备臂为线型结构的星形聚乙烯。

3 端基官能化聚乙烯法

线型乙烯聚合催化剂的发展，使得合成末端乙烯基的线型聚乙烯成为可能。通过末端乙烯基的官能化反应，可得到含有各种官能基团的线型聚乙烯^[40]。Zhang等^[41]以末端乙烯基的线型聚乙烯为原料，通过巯基-烯的点击反应，成功地将三甲氧基硅基接到线型聚乙烯末端。进一步通过溶胶-凝胶法将末端三甲氧基硅基的聚乙烯交联在一起，得到线型聚乙烯为臂的星形聚乙烯，如图8所示。溶胶-凝胶法分为2步，甲氧基硅水解得到硅羟基，硅羟基缩合得到硅氧键联形成的核。得到的星形聚乙烯的绝对分子量为 1.38×10^4 ，分子量分布窄($M_w/M_n = 1.17$)。

4 总结及展望

星形聚乙烯具有特殊拓扑结构，性能独特，但采用乙烯配位聚合直接合成星形聚乙烯对催化剂的要求极高。活性阴离子聚合是最早发现的活性聚合技术，可控性好，可用于设计合成具有复杂拓扑结构的聚合物。因此，合成星形聚乙烯最早采用的是星形1,4-聚丁二烯加氢法。随着乙烯配位聚合技术的发展以及性能优异的催化剂的不断涌现，尤其是 α -二亚胺钯配合物催化剂的出现，使得通过乙烯配位聚合直接合成星形聚乙烯成为可能。通过设计催化剂及采用交联剂，先后发展了“先核后臂”法及“先臂后核”法。然而，这种方法目前仅有 α -二亚胺钯配合物催化剂能够实现。采用 α -二亚胺钯配合物催化剂催化乙烯聚合得到的聚乙烯含有支链，要想采用这种方法制备线型聚乙烯为臂的星形聚乙烯，必须发展新的乙烯活性聚合催化剂体系。此外，采用端基官能化聚乙烯制备星形聚乙烯也是一种快速有效的方法，但目前报道的不多。星形聚乙烯的合成方法研究可从以下2个方面进行深化：(1)发展高温乙烯配位活性聚合催化剂新体系，实现乙烯高温活性聚合，生成的聚乙烯在聚合温度下

能够溶解在聚合体系中,从而能够合成线型聚乙烯为臂的星形聚乙烯;(2)设计合成能够高效交联的新型端基官能化聚乙烯以及不同拓扑结构的端基官能化聚乙烯,也是合成具有不同拓扑结构星形聚乙烯的途径。

参考文献:

- [1] Inoue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25: 453-571.
- [2] Wu W, Wang W, Li J. Star polymers: advances in biomedical applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 46: 55-85.
- [3] Ren J M, McKenzie T G, Fu Q, *et al.* star polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 6743-6836.
- [4] Gadwal I, Wadgaonkar P P, Ichake A B, *et al.* A new approach for the synthesis of miktoarm star polymers through a combination of thiol- epoxy “Click” chemistry and ATRP/ring- opening polymerization techniques[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2019, 57: 146-156.
- [5] Hawker C J, Wooley K L. The convergence of synthetic organic and polymer chemistries[J]. *Science*, 2005, 309: 1200-1205.
- [6] 王欣, 张小宇, 梁尹修, 等. 杂臂星形共聚物研究的近期新进展 [J]. *高分子通报*, 2019(10): 130-138.
Wang X, Zhang X Y, Liang Y X, *et al.* Recent progress in miktoarm star copolymers[J]. *Polymer Bulletin*, 2019(10): 130-138.
- [7] Stürzel M, Mihan S, Mülhaupt R. from multisite polymerization catalysis to sustainable materials and all- polyolefin composites [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 1398-1433.
- [8] 张师军, 乔金樑. 聚乙烯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [9] Vasile C, Pascu M. Practical guide to polyethylene[M]. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- [10] 金茂筑. 聚乙烯催化剂及聚合技术[M], 北京: 中国石化出版社, 2014.
- [11] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, *et al.* Polymers with complex architecture by living anionic polymerization[J]. *Chemical Review*, 2001, 101: 3747-3792.
- [12] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, *et al.* Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31: 1068-1132.
- [13] Polymeropoulos G, Zapsas G, Ntetsikas K. *et al.* Polymers with complex architectures[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 1253-1290.
- [14] Goseki R, Ito S, Matsuo Y, *et al.* Precise synthesis of macromolecular architectures by novel iterative methodology combining living anionic polymerization with specially designed linking chemistry[J]. *Polymers*, 2017, 9: 470.
- [15] Higashihara T, Hayashi M, Hirao A. Synthesis of well-defined star-branched polymers by stepwise iterative methodology using living anionic polymerization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36: 323-375.
- [16] Okay O, Funke W. Anionic dispersion polymerization of 1,4-divinylbenzene[J]. *Macromolecules*, 1990, 23: 2623-2628.
- [17] Tsitsilianis C, Lutz P, Graff S, *et al.* Core-first synthesis of star polymers with potentially ionogenic branches[J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 5897-5902.
- [18] Hadjichristidis N, Xenidou M, Iatrou H, *et al.* Well-defined, model long chain branched polyethylene. 1. Synthesis and characterization[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 2424-2436.
- [19] Bender J T, Knauss D M. Synthesis of low polydispersity polybutadiene and polyethylene stars by convergent living anionic polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44: 828-836.
- [20] Liu F, Wan D, Tang T. Synthesis and rheological investigation of model symmetric 3-arm star polyethylene[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32: 51-63.
- [21] Wang F, Chen, C. A continuing legend: the brookhart-type α -diimine nickel and palladium catalysts[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10: 2354-2369.
- [22] Zanchin G, Leone G. Polyolefin thermoplastic elastomers from polymerization catalysis: advantages, pitfalls and future challenges [J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 113: 101342.
- [23] Domski G J, Rose J M, Coates G W, *et al.* Living alkene polymerization: new methods for the precision synthesis of polyolefins[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32: 30-92.
- [24] 胡海斌, 高海洋, 伍青. 后过渡金属催化烯烃可控/活性聚合的研究进展[J]. *高分子学报*, 2011(9): 965-972.
Hu H B, Gao H Y, Wu Q. Recent progress in late transition metal catalysts for controlled/living olefin polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(9): 965-972.
- [25] Zhao Y, Wang L, Xiao A, *et al.* The synthesis of modified polyethylene via coordination polymerization followed by ATRP, RAFT, NMRP or ROP[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010,

- 35: 1195-1216.
- [26] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117: 6414-6415.
- [27] Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(ii) catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118: 267-268.
- [28] Liu M, Zhang R, Ma Y, *et al.* Trifluoromethoxy- substituted nickel catalysts for producing highly branched polyethylenes: impact of solvent, activator and N,N -ligand on polymer properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13: 1040-1058.
- [29] Lu Z, Chang G, Wang H, *et al.* A dual steric enhancement strategy in α - diimine nickel and palladium catalysts for ethylene polymerization and copolymerization[J]. *Organometallics*, 2022, 41: 124-132.
- [30] Zhang Y, Kang X, Jian Z. Selective branch formation in ethylene polymerization to access precise ethylene-propylene copolymers [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 725.
- [31] Doerr A M, Curry M R, Chapleski R C, *et al.* Redox potential as a predictor of polyethylene branching using nickel α - diimine catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12: 73-81.
- [32] Liu Y S, Harth E. Distorted sandwich α -diimine Pd^{II} catalyst: linear polyethylene and synthesis of ethylene/acrylate elastomers [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60: 24107-24115.
- [33] Hu X, Zhang Y, Li B, *et al.* Horizontally and vertically concerted steric strategy in α - diimine nickel promoted ethylene (co) polymerization[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021, 39: 2829-2836.
- [34] Zhang K, Ye Z, Subramanian R. A trinuclear Pd-Diimine catalyst for “core- first” synthesis of three- arm star polyethylenes via ethylene “living” polymerization[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 2313-2316.
- [35] Sun G, Guan Z. Cascade chain-walking polymerization to generate large dendritic nanoparticles[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 4829-4832.
- [36] Xia X, Ye Z, Morgan S, *et al.* “Core-first” synthesis of multiarm star polyethylenes with a hyperbranched core and linear arms via ethylene multifunctional “living” polymerization with hyperbranched polyethylenes encapsulating multinuclear covalently tethered Pd- diimine catalysts[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 4889-4901.
- [37] Xu L, Ye Z. A Pd - diimine catalytic inimer for synthesis of polyethylenes of hyperbranched- on- hyperbranched and star architectures[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 8800-8802.
- [38] Liu P, Landry E, Ye Z, *et al.* “Arm-First” synthesis of core-cross-linked multiarm star polyethylenes by coupling palladium-catalyzed ethylene “living” polymerization with atom-transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 4125-4139.
- [39] Landry E, Ye Z. Convenient Pd- catalyzed synthesis of large unimolecular star polyethylene nanoparticles[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34: 1493-1498.
- [40] Briquel R, Mazzolini J, Le Bris T, *et al.* Polyethylene building blocks by catalyzed chain growth and efficient end functionalization strategies, including click chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 9311-9313.
- [41] Zhang Y, Li H, Xu Z, *et al.* Synthesis of low dispersity star-like polyethylene: a combination of click chemistry and a sol-gel process[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5: 3963-3967.

Progress on the Synthesis of Star Polyethylenes

YanJun Chen^{1,2}, Qisong Shi^{1,3}

(1. Zhejiang Collaborative Innovation Center for High Value Utilization of Byproducts from Ethylene Project, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China; 2. College of Chemical Engineering, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China; 3. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

ABSTRACT: Star polyethylene exhibits many unique properties due to its special topology. The chemical structure of star polyethylene can also be regulated by changing the number and length of arm. It is important to study the synthesis methods of star polyethylene. Herein, the synthesis methods of star polyethylene were summarized, including the hydrogenation of star 1,4- polybutadiene, living coordination polymerization of ethylene, and sol-gel of chain-end functionalized polyethylene. The synthesis of star polyethylene by living coordination polymerization of ethylene is the most direct method, including the “core-first” method and “arm-first” method. The length and number of arm in the star polyethylene can be controlled based on the living coordination polymerization of ethylene catalyzed by palladium complexes bearing α -diimine ligand.

Keywords: star polyethylene; living coordination polymerization; “core-first” method; “arm-first” method