·综述·

配位聚合二烯烃橡胶的官能化

刘金良 王 凤* 刘 恒 张学全*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266000)

摘 要 聚二烯烃橡胶多应用于复杂多组分体系，其分子骨架主要由碳、氢元素组成，整体极性较低. 这一结构特征使其与各类极性填料、助剂等组分的相容性较差，进而限制了材料综合性能的提升与应用范围的拓展. 在聚二烯烃橡胶分子链中引入含杂原子的官能团，可在保留其优异弹性的基础上，显著改善与极性组分间的界面相互作用及相容性，是当前提升聚二烯烃橡胶综合性能、拓宽其应用场景的重要技术途径. 配位聚合能够精准调控聚二烯烃橡胶的链结构与立体构型，是制备高结构规整性橡胶材料的关键方法，已在多种工业橡胶的生产中得到应用. 然而，受杂原子对催化活性中心的毒化作用影响，采用配位聚合法制备官能化聚二烯烃橡胶仍面临较大挑战. 本文系统综述了基于配位聚合路线构筑官能化聚二烯烃橡胶的研究进展，重点归纳出两类主要策略：一是通过共轭二烯烃与含极性官能团的单体直接共聚，在聚合过程中实现官能化；二是基于反应性基团官能化法，利用聚合形成的活性链端与特定小分子试剂反应，实现链端功能化. 同时，总结了不同金属催化体系在调控聚合行为与官能团引入方面的特点，以期为该领域的后续发展提供清晰思路与理论参考.

关键词 合成橡胶；官能化；配位聚合；聚二烯烃

引用： 刘金良, 王凤, 刘恒, 张学全. 配位聚合二烯烃橡胶的官能化. 高分子学报, **2026**, 57(9), 1845−1868.

Citation: Liu, J. L.; Wang, F.; Liu, H.; Zhang, X. Q. Functionalization of polydienes by coordination polymerization. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), **2026**, 57(9), 1845−1868.

聚二烯烃橡胶，如顺丁橡胶(BR)和异戊橡胶(IR)，作为合成橡胶的支柱材料，因其卓越的弹性和动态力学性能，被广泛应用于轮胎制造、阻尼材料及各种工业制品中. 共轭二烯烃单体可采用自由基、阴离子、阳离子和配位聚合4种方法制得聚二烯烃橡胶. 与前3种方法不同，配位聚合需遵循单体的配位—活化—插入3个步骤依次进行，单体配位、插入的定向性使其具有化学选择性和立构选择性[1~3]. 自从1954年德国学者K. Ziegler和意大利学者G. Natta首次采用过渡金属卤化物/烷基铝体系(Ziegler-Natta催化剂)合成出二烯烃的等规和间规聚合物以来，经过六十多年的发展，已有多种配位聚合二烯烃胶种实现了工业化生产，如顺-1,4-聚丁二烯橡胶、顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、高乙烯基聚丁二烯橡胶、反-1,4-聚异戊二烯橡胶等.

然而，传统的聚二烯烃橡胶分子主链完全由碳、氢原子组成，虽然本身具有优异的弹性，但在非极性溶剂中易溶胀，表现出较差的耐油、耐有机溶剂性能. 同时，由于主链上含有大量的C＝C不饱和双键，耐臭氧、耐老化性能和抗紫外线性能也较差，限制了其在一些特殊场合的应用. 此外，共轭二烯烃类橡胶是非极性橡胶，在与极性填料(如炭黑、白炭黑等补强材料)并用时，通常呈现出相容性差、滞后损失严重、滚动阻力大、生热高等缺点. 为了克服上述不足，

黄葆同/冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑；2026-03-13收稿，2026-04-29录用，2026-06-18网络出版.

基金项目：国家重点研发计划(项目号2022YFC2104702)，山东省自然科学基金(基金号ZR2024MB025).

* 通信联系人，E-mail: fengwang@qust.edu.cn; xqzhang@qust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26075; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7614

有效的方法是对其进行官能化改性，即在分子链上引入极性基团，保留其优异弹性性能的同时，改善其在耐热性、耐老化性、耐溶剂性等方面的不足，同时增强其与填料之间的相互作用，促进填料的分散，得到综合性能优异的橡胶制品.

总体而言，聚二烯烃类橡胶官能化改性主要包含直接共聚合、反应性基团官能化和后官能化改性3种方法，其中前两种可统称为直接官能化改性方法.

后官能化改性是在已合成聚二烯烃橡胶的基础上，通过化学或物理方法引入杂原子基团. 该方法虽可实现改性多样性，但需牺牲部分主链双键作为改性位点，且存在改性不均匀、改性剂残留、工艺复杂繁琐等问题. 直接官能化改性是将二烯烃聚合与官能化在同一体系中完成，其中直接共聚合是最直接的途径，即共轭二烯烃与含极性官能团单体直接共聚合. 通过优化单体、催化剂及聚合条件，可良好调控聚合行为与聚合物关键参数，实现链中官能团精确定位及含量灵活调节，是近年来本领域研究热点，但杂原子易导致催化剂中毒及副反应，面临较大挑战. 反应性基团官能化是在二烯烃聚合后，原位引入活性杂原子官能团，通过封端、偶联等反应实现官能化，其可完整保留橡胶主链结构，继承原有优异性能，但改性反应多发生在聚合后期，胶液粘度升高阻碍试剂扩散，导致反应不完全、改性效率偏低.

尽管如此，与后官能化改性方法相比，直接官能化改性方法从合成角度而言，可在一个反应容器中由单体一步制备得到官能化橡胶，具有工艺简单、步骤简便等优势，更有利于规模化生产. 目前，采用自由基和阴离子聚合方法制备官能化聚二烯烃产品已实现产业化应用[4]，但配位聚合方法制备官能化聚二烯烃橡胶仍处于研发阶段. 鉴于工业领域对高性能官能化聚二烯烃橡胶的强烈实际需求，以及配位聚合所具备的优异区域及立体选择性优势，本综述将梳理近年来通过配位聚合策略制备官能化聚二烯烃橡胶的研究进展，重点围绕直接共聚合法与反应性基团官能化法2个方向展开讨论，以期为本领域的未来发展提供清晰的思路和有益的借鉴.

1 配位直接共聚合法制备官能化聚二烯烃橡胶

直接共聚合法制备官能化聚二烯烃橡胶可采用自由基共聚合、阴离子共聚合、阳离子共聚合和配位共聚合4种方式. 其中，自由基共聚合对含极性官能团的单体表现出良好的普适性，常见含极性官能团的单体大多可与共轭二烯烃发生聚合，但此种方式选择性较差，所得橡胶顺-1,4-含量较低，同时伴随凝胶产生. 阴离子聚合可控性好，但一般不具有立体选择性，且催化活性与微观结构受加外给电子体影响较大，目前采用的极性共聚单体主要集中在共轭二烯烃衍生物、苯乙烯(二苯基乙烯)衍生物、乙烯基吡啶、环醚(酯)等几类. 阳离子共聚合目前报道较少.

4种方式中，配位共聚合立体选择性最好，所得二烯烃橡胶立构规整性最高，如钛、钴、镍、钕系顺丁橡胶顺-1,4-含量均能达到95%以上. 但此聚合方式主要采用第III、IV族前过渡金属和稀土等催化剂，活性中心呈现出典型的阳离子金属性质，具有强烈的亲电性，容易与共聚单体中的杂原子形成稳定的螯合物，而导致催化剂中毒或失活[5~7]. 目前解决此问题的方法主要有以下几种：(1) 用助催化剂如烷基铝、MAO等预先保护比较活泼的官能团以避免催化剂中毒[8,9]；(2) 选用杂原子耐受力强的后过渡金属催化剂[9~13]；(3) 选用合适的配体保护活性中心的同时，提供电子给金属并降低其亲氧性[14,15].

对于配位共聚合法改性二烯烃橡胶，根据官能团在主链上的序列分布情况，可分为无规官能化和嵌段官能化两种.

1.1 配位共聚合制备无规官能化的聚二烯烃橡胶

除催化剂的毒化影响之外，由于聚合机理的不同(双烯烃和单烯烃的聚合活性链末端分别为π-烯丙基键和σ键结构)[16]，配位聚合催化剂很难直接催化共轭双烯烃与常见乙烯基含极性官能团的单体(一般指的是极性官能团直接连接在烯烃双键上，如丙烯酸酯类、羧酸乙烯酯类、丙烯腈等)的无规共聚合. 因此，近年来研究者们把目光转向了对共聚单体的改进，通过对单体的巧妙设计，合成了与共轭双烯烃单体结构类似的官能化丁二烯衍生物，保证了聚合机理的一致性，并随后在官能化双烯烃橡胶领域取得了突破性的进

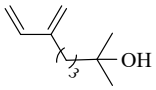
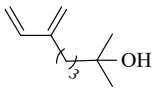
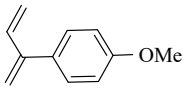
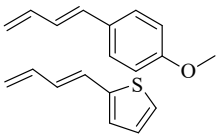
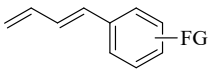
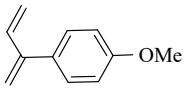
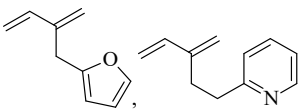
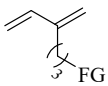
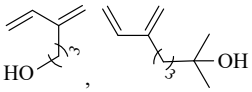
展. 主要的催化剂体系及共聚单体的结构如表1所示.

1.1.1　后过渡金属催化体系

与其他金属相比，后过渡金属离子Lewis酸性低，亲氧性小，因而官能团耐受性强，使得它们在催化单、双烯烃与含极性官能团的单体共聚合方面表现出更大的优势. 自从1996年Brookhart等[6,17]采用二亚胺钯/镍催化剂成功催化乙烯与丙烯酸酯类含极性官能团的单体共聚合以来，后过渡金属在制备官能化聚烯烃领域取得了长足的发展. 而对于官能化二烯烃橡胶领域，直到近几年才有陆续报道.

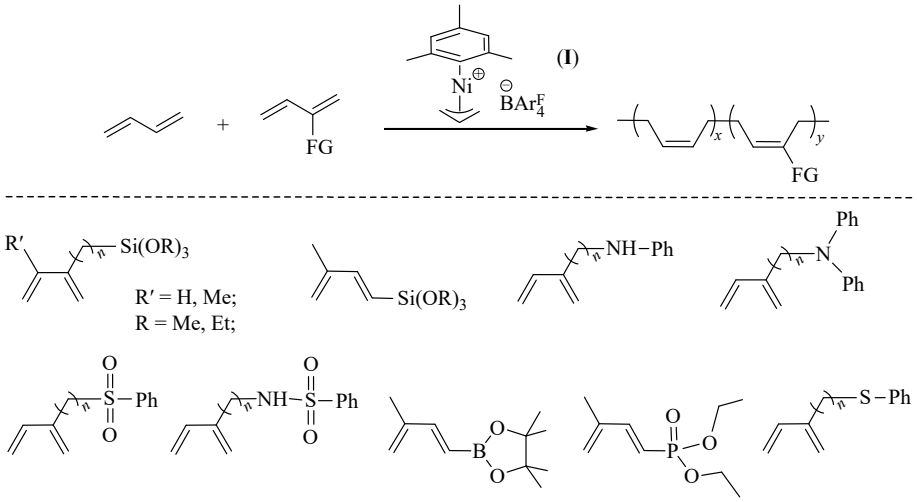
2016年，Mecking等首次采用阳离子型烯丙基镍络合物(**I**)实现了丁二烯与极性双烯烃衍生物的无规共聚合，得到顺-1,4-含量高于94%的官能化顺丁橡胶[11]. 此类催化剂对杂原子表现出了优异的耐受性，能够催化含各类含极性官能团的双烯烃衍生物，如硅酸酯、磺酰胺、胺、磷酸酯、硼酸酯等. 示意图1中汇总了各种共聚单体的结构，从中发现，该体系基本囊括了所有的杂原子种类. 并且，由于催化剂的高效性，聚合物收率基本不受极性二烯烃衍生物中取代基位置的影

Table 1　Preparation of random functionalized polydiene rubber *via* coordination copolymerization.

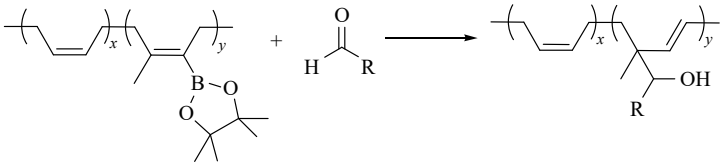
Type	Catalytic system	Diene	Comonomer	Selectivity	Content	References
Late transition metal catalytic systems	**I**	Bd	FG=Si(OR)$_3$, SR, NR$_2$, SO$_2$R, P(O)(OR)$_2$, B(OR)$_2$, *etc*.	*cis*-1,4	>94%	[10, 11]
	II	Ip		*cis*-1,4	65%–70%	[9]
	III	Bd		*cis*-1,4	>95%	[19]
	IV	Bd		*cis*-1,4	85%–91%	[20]
	V	Ip		*cis*-1,4	60%–70%	[21]
	Fe(acac)$_3$/P/Al(^{i}Bu)$_3$	Bd	 FG=OR, NR$_2$, *etc*.	1,2-	72%–85%	[12]
Lanthanide catalytic system	**VI**	Ip		*cis*-1,4	>95%	[14]
	VII	Ip		*cis*-1,4	>97%	[15, 22]
	Nd(vers)$_3$/Al(^{i}Bu)$_3$/EASC	Bd		*cis*-1,4	88%–98%	[24]
	Nd(BH$_4$)$_3$·(THF)$_3$/MgBu$_2$	Bd	FG=NR$_2$, SR.	*trans*-1,4	>92%	[25]
	Nd(vers)$_3$/Al(^{i}Bu)$_3$/Al(^{i}Bu)Cl	Ip		*cis*-1,4	>95%	[8, 26, 27]

Note: EASC (ethyl aluminum sesquichloride); FG = functional group; Bd = butadiene; Ip = isoprene.

响，对于1-位取代，2-位取代，1,3-双取代，2,3-双取代等形式的共聚单体，均能很好的插入聚丁二烯主链结构中. 此外，他们在研究动力学时发现，对于2-位取代的共聚单体，当官能团与双键的距离合适时，官能团的存在能够促进共聚单体的插入，使其表现出比丁二烯单体更高的反应活性[10]. 对于所得的含硼酸酯类的共聚单体，在共聚合完成后，可在聚合体系中原位引入含醛基小分子，进一步得到羟基官能化的顺丁橡胶(示意图2)[13].



Scheme 1 Copolymerization of butadiene with polar diene derivatives catalyzed by cationic allyl Nickel complex.

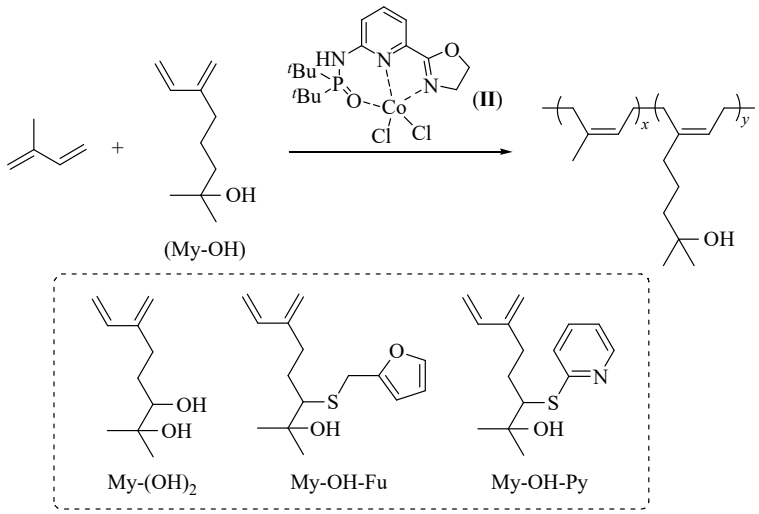


Scheme 2 Synthesis of hydroxyl-functionalized polybutadiene rubber.

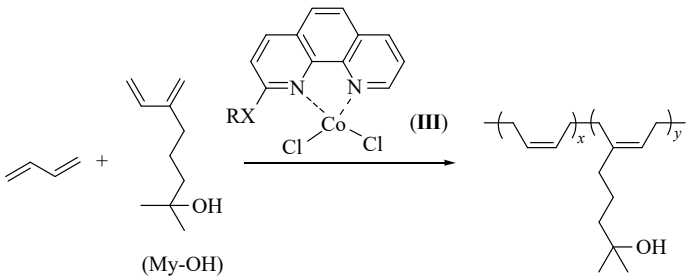
Gong等[9]采用吡啶恶唑啉钴络合物(**II**)完成了异戊二烯与羟基改性的月桂烯衍生物(My-OH)的共聚合反应，得到了一系列具有中等顺-1,4含量的官能化聚异戊二烯(示意图3). 为降低共聚单体对活性中心的毒化，该共聚过程中需采用助催化剂二乙基氯化铝$AlEt_2Cl$或甲基铝氧烷MAO将羟基预先保护起来. 动力学研究表明，由于空间位阻的影响，共聚单体My-OH的活性略低于异戊二烯，它们的竞聚率分别为$r_{My\text{-}OH}$=0.05和r_{IP}=1.13. 此外，作者发现，聚合物中羟基的引入能显著提高其与SiO_2的作用力，进而改善SiO_2在聚合物基体中的分散性. 并且，硫化胶的性能测试表明，官能化的聚合物具有更高的断裂伸长率和拉伸强度，且抗湿滑性能明显增加. 另外，作者还采用相似策略将极性共聚单体衍生到更多结构的改性月桂烯，如含双羟基的My-$(OH)_2$，含呋喃的My-OH-Fu，含吡啶的My-OH-Py等，官能化程度最高可达18.0%[18].

同一课题组采用含邻菲咯啉配体的钴配合物(**III**) (示意图4)，以$AlEt_2Cl$为助催化剂，实现丁二烯与羟基月桂烯(My-OH)的高顺-1,4选择性共聚(*cis*-1,4- >95%)，官能化能单体插入率最高可达45.6 mol%[19]. 动力学研究表明，丁二烯与My-OH的竞聚率分别为0.724和0.800，证明聚合过程为无规共聚合. 同时，该催化剂体系对My-OH展现出了优良的杂原子耐受性，当My-OH的投料比高达50%时，聚合物总体收率仍能达到82.5%. 此外，硫化胶的性能测试结果显示，引入1.1%的My-OH即可显著提高材料的拉伸强度(12.59 versus 10.20 MPa)和断裂伸长率(999% versus 651%). 当My-OH含量进一步提高至8.8%时，断裂伸长率可增至1380%.

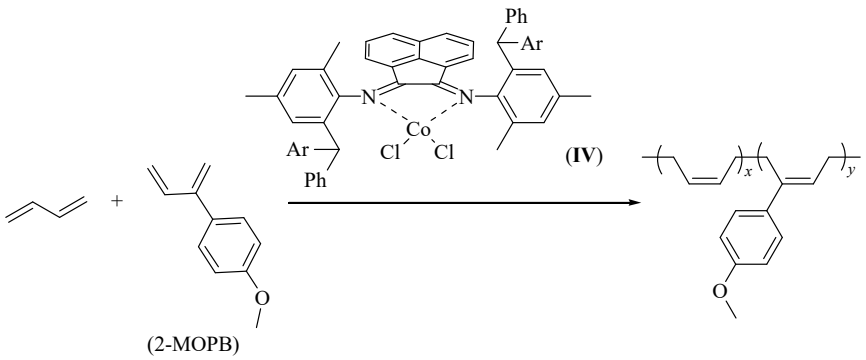
Zhang等[20]合成了α-二亚胺钴配合物(**IV**)，以EASC为助催化剂，实现丁二烯与2-(4-甲氧基苯基)-1,3-丁二烯(2-MOPB)的高顺-1,4选择性聚合，制备了官能化高顺-1,4聚丁二烯橡胶(示意图5).



Scheme 3 Copolymerization of isoprene with hydroxy-modified myrcene derivatives catalyzed by pyridyl-oxazoline cobalt complex.



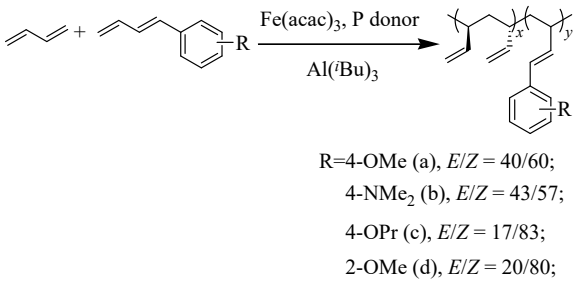
Scheme 4 Copolymerization of butadiene with My-OH catalyzed by cobalt complex (**III**).



Scheme 5 Copolymerization of butadiene with 2-MOPB catalyzed by cobalt complex (**IV**).

由于极性基团对活性中心的毒化作用，共聚单体的插入率为0.46 mol%~1.83 mol%，虽然插入率低，但功能化聚丁二烯的水接触角从纯聚丁二烯的102.9°降至89.1° (插入率为1.83 mol%)，亲水性显著改善.

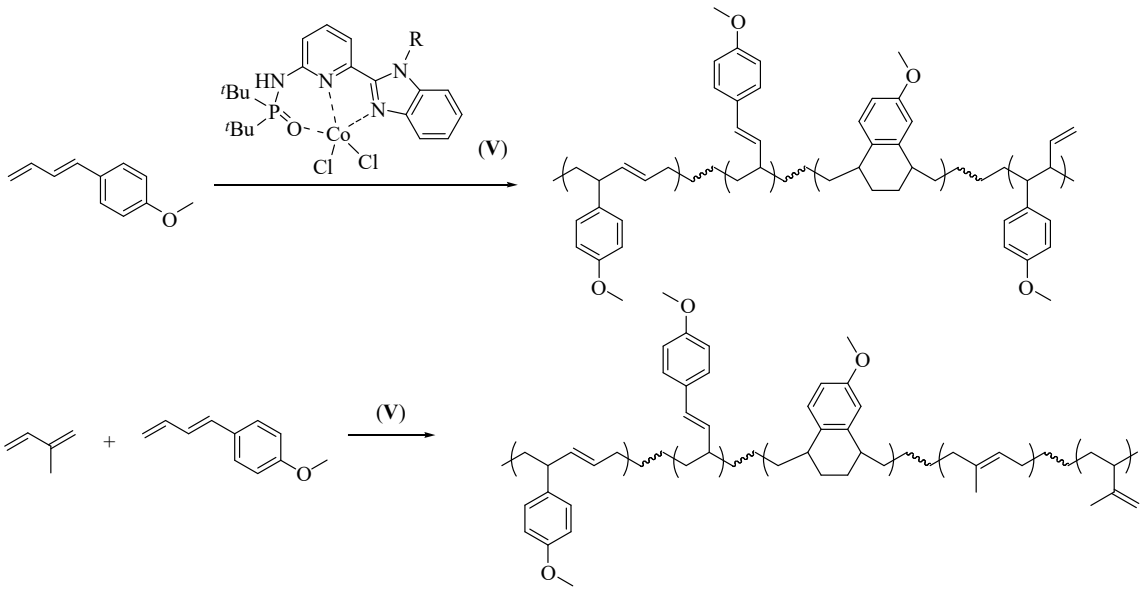
最近，本课题组[12]采用$Fe(acac)_3$/亚磷酸酯体系催化丁二烯与1-位取代的极性双烯烃衍生物高1,2-选择性聚合，制备了官能化的间同1,2-聚丁二烯(示意图6). 通过改变单体投料比等聚合条件，



Scheme 6 Preparation of functionalized syndiotactic 1,2-polybutadiene using the $Fe(acac)_3$ based system.

极性共聚单体的含量最高可达17.18%. 此外，共聚单体的引入并未对聚合物原有的立构规整性造成影响，*rrrr*五元组的含量最高可达81.0%.

此外，Gong等[21]采用苯并咪唑啉骨架的NNO三齿钴催化剂(**V**)，实现了1-位芳基取代丁二烯衍生物的均聚合反应(示意图7). 与其他丁二烯衍生物的聚合行为不同，该体系所得到的聚合物中含有大量环状结构单元，其比例最高可达63.9%. 作者推测，此环状结构主要源于路易斯酸性的助催化剂$AlEt_2Cl$所引发的Friedel-Crafts反应所致. 而当此催化剂催化异戊二烯与上述含极性官能团的单体共聚合时，环状单元可被显著抑制，含量最高仅为3.5%，并最终得到以*cis*-1,4-结构为主的官能化聚异戊二烯聚合物(*cis*-1,4-含量60.2%~69.9%).

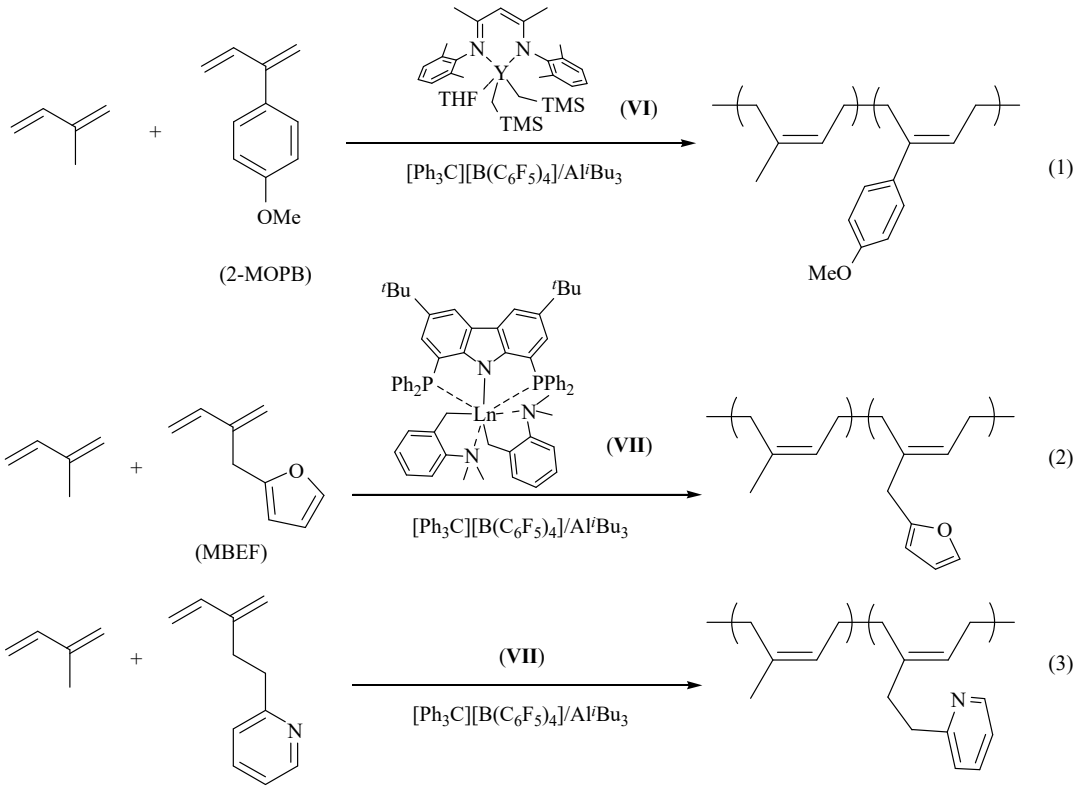


Scheme 7 Homopolymerization of 1-aryl-substituted butadiene derivatives and copolymerization with isoprene catalyzed by catalyst (**V**).

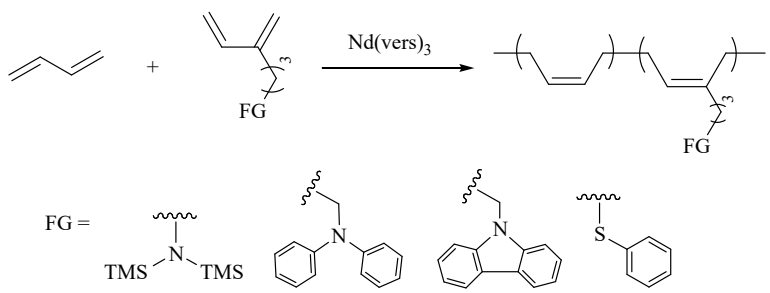
1.1.2 稀土催化体系

与其他体系相比，稀土催化体系往往表现出更高的顺-1,4-选择性. 2016年，Cui等[14]用β-双亚胺钇催化剂(**VI**)研究了异戊二烯与甲氧基功能化的丁二烯衍生物的共聚合反应(示意图8(1))，首次实现了高顺式(顺-1,4含量≥95.7%)、链中官能化稀土异戊橡胶的制备. 通过改变投料比，含极性官能团的单体2-MOPB的插入率可在8.2%~88.5%之间进行调节. 并且，动力学研究发现，异戊二烯与2-MOPB的竞聚率分别为r_{IP}=0.05和$r_{2\text{-}MOPB}$=2.32，表明2-MOPB有很强的均聚倾向性. 基于此结论，作者通过调节2-MOPB与异戊二烯比例，可得到不同单体序列分布的共聚合产物. 此外，该课题组[15]还选用含PNP三齿配体的钪、钇配合物(**VII**)催化异戊二烯与2-呋喃基-1,3-丁二烯聚合(MBEF)，得到顺-1,4含量大于97.8%、MBEF插入率在5.3%~8.7%之间的官能化稀土异戊橡胶(示意图8(2)). 值得注意的是，此两种催化体系在较大催化剂用量条件下(单体与催化剂比约为1000)能够催化2-MOPB的均聚合，是为数不多的能够催化含极性官能团的单体均聚合的体系之一，表明所形成的阳离子金属中心有较强的杂原子耐受性. 2020年，该课题组[22]采用类似的策略合成了吡啶官能化的稀土异戊橡胶(示意图8(3)). 采用碘甲烷对所得聚合物进行处理过后，官能团之间能形成有效的物理交联点，使得橡胶呈现出可反复回收利用的特征. 2021年，该课题组[23]还开发出一种限制几何构型的双烯丙基钇催化剂体系，通过杂原子辅助烯烃聚合机制，首次实现邻烷氧基苯乙烯、异戊二烯与丁二烯的配位三元共聚，制备高立构规整度(苯乙烯链段间同立构、二烯烃链段以顺-1,4为主)、单体序列可控的功能化丁二烯-苯乙烯-异戊二烯三元共聚物，解决杂原子毒化催化剂、序列与规整度难以协同调控的问题.

Mecking等[24]研究了传统的Ziegler-Natta稀土催化剂−新癸酸钕($Nd(vers)_3$)对丁二烯与多种含氮、硫杂原子的双烯烃衍生物(示意图9)的共聚



Scheme 8 Copolymerization of isoprene with functionalized diene derivatives.



Scheme 9 Copolymerization of butadiene with functionalized diene derivatives (FG: functional group).

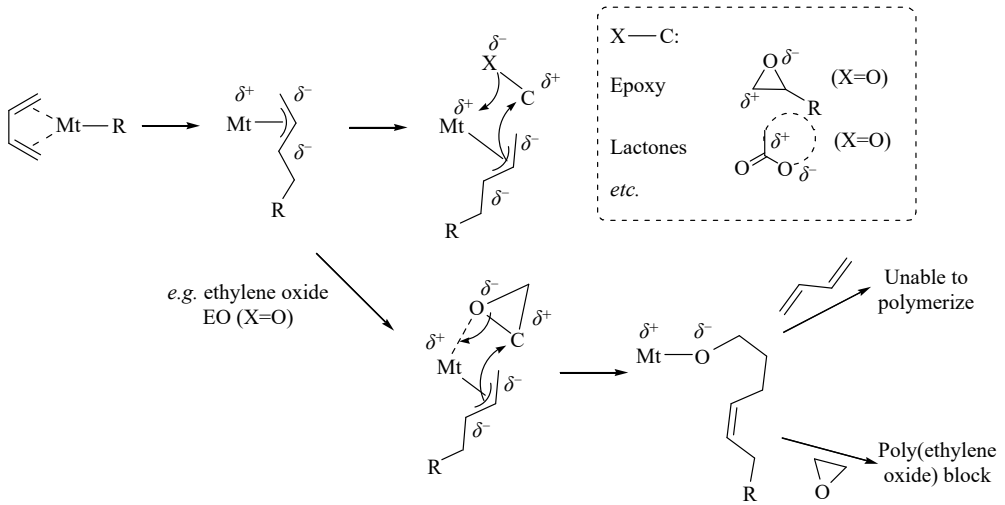
合行为，得到高分子量(M_n=0.5×10^5~2×10^5 g/mol)的官能化稀土顺丁橡胶. 此共聚合过程无需选用烷基铝等路易斯酸对杂原子单体进行预保护，且共聚单体插入率最高可达45%. 但是，由于毒化现象严重，此体系对含氧类极性官能团的单体没有共聚活性. 此外，作者采用$Nd(BH_4)_3\cdot(THF)_3/MgBu_2$体系催化共聚合，得到以反-1,4结构为主的官能化聚丁二烯. 但共聚物分子量偏低，且分布较宽，可能是由于杂原子与金属中心螯合产生多个活性中心造成的[25].

此外，Huang等[8,26]采用$Nd(vers)_3/Al(^iBu)_3/Al(^iBu)Cl$体系研究了异戊二烯与含羟基双烯烃衍生物的共聚合行为，得到了无规官能化的稀土异戊橡胶(详见下文). Gong等[27]也采用同样的催化体系通过烷基铝“预保护”策略处理羟基月桂烯，得到了羟基功能化的聚异戊二烯橡胶(F-PIP). 羟基的引入可改善填料在橡胶基体中的分散性，并增强与聚合物链的界面相互作用，制备的F-PIP/SiO_2/CB复合材料兼具高拉伸强度、高抗湿滑性与低滚动阻力，可适用于绿色轮胎.

1.2 配位共聚合制备嵌段结构的官能化聚二烯烃橡胶

共轭二烯烃配位聚合的活性链末端一般以π-烯丙基形式存在，通常表现出阴离子聚合类似的性质，能够与含极化键$\overset{\delta-}{X}—\overset{\delta+}{C}$ (示意图10)的含极性官能团的单体(如环酯、环醚、丙烯酸酯类等)发生亲核取代或亲核加成反应，进而引发聚合. 但随后产生的Mt—X键键强较高，配位活化

的二烯烃单体不足以插入其中，但可以继续引发此类单体均聚合[28]，最终得到双烯烃与它的嵌段共聚物. 以环氧乙烷为例，烯丙基攻击环氧乙烷后，产生的Mt—O键不能重新引发丁二烯聚合，只允许环氧乙烷均聚产生嵌段. 具有相似原理的单烯烃与上述含极性官能团的单体的嵌段共聚物已有大量报道[29~33]，本节将重点阐述聚二烯烃橡胶的嵌段官能化. 主要的催化剂体系及共聚单体的结构如表2所示.



Scheme 10 Chain-end structures and reaction mechanisms in the coordinative polymerization of conjugated dienes.

Table 2 Preparation of block copolymers of conjugated dienes and polar monomers *via* coordination copolymerization.

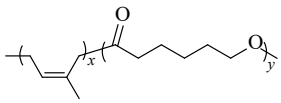
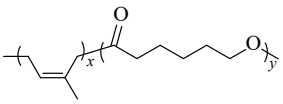
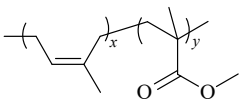
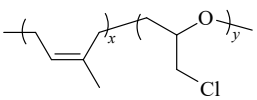
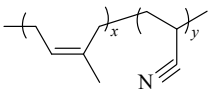
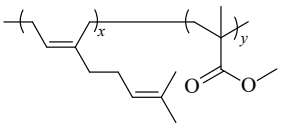
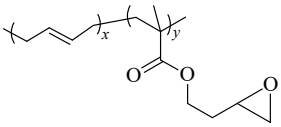
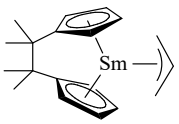
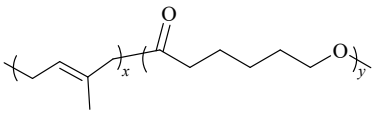
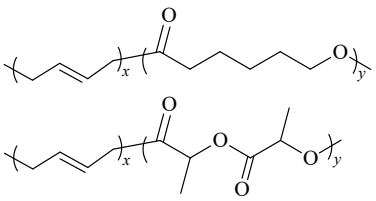
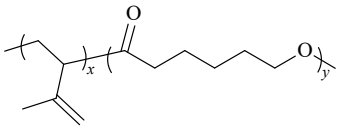
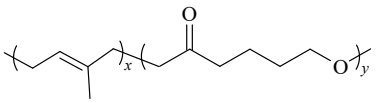
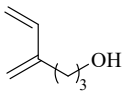
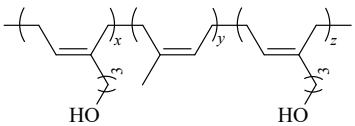
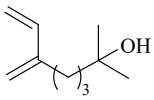
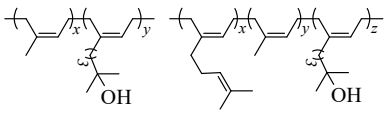
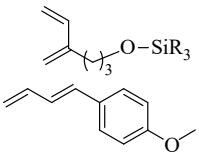
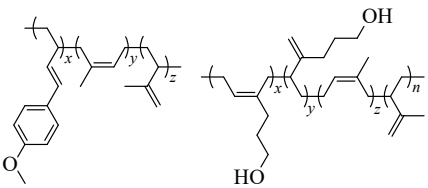
Catalytic system	Diene	Comonomer	Structure	Selectivity	References
Nd(vers)$_3$/ AlH(^{i}Bu)$_2$/ EASC	Bd	ε-Cl		*cis*-1,4	[34]
VII	Ip	ε-Cl		*cis*-1,4	[35]
Nd(O^{i}Pr)$_3$/ Al(^{i}Bu)$_2$/ Me_2SiCl_2	Ip	ε-Cl		*cis*-1,4	[38–40]
Ln(P_{204})$_3$/ Al(^{i}Bu)$_3$/ Halide	Ip	MMA		*cis*-1,4	[42]
	Ip	ECH		*cis*-1,4	[44]
	Ip	AN		*cis*-1,4	[43]
$NdCl_3$·3TEP/ Al(^{i}Bu)$_3$	My	ε-Cl		*cis*-1,4	[45]
Nd(O-2,6-*t*Bu-4-Me-Ph)$_3$(THF)/ MgR_2	Bd	GMA		*trans*-1,4	[47]

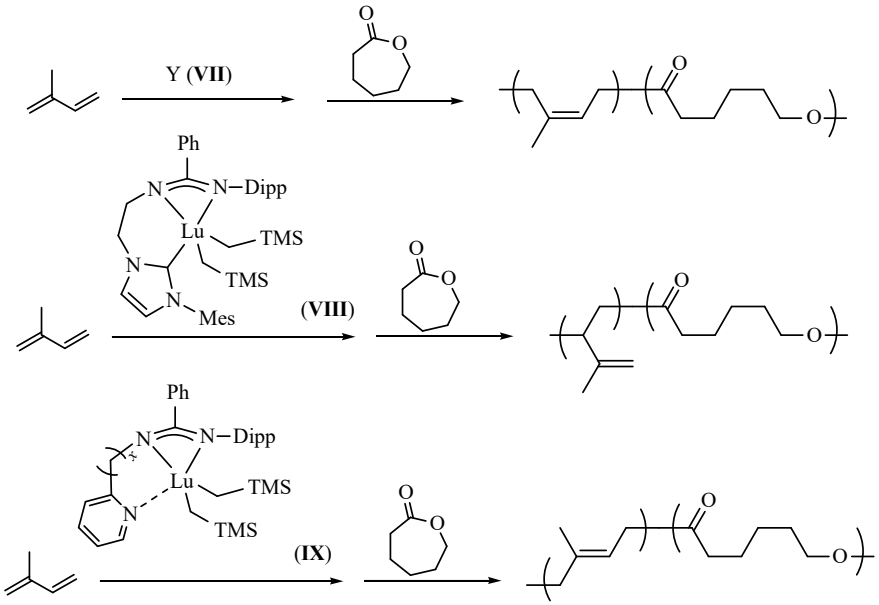
Table 2 Continued.

Catalytic system	Diene	Comonomer	Structure	Selectivity	References
	Ip	ε-Cl		*trans*-1,4	[49]
Nd(O^{i}Pr)$_3$/ Mg(nBu)$_2$	Bd	ε-Cl, LA		*trans*-1,4	[48]
VIII	Ip	ε-Cl		3,4-	[36]
IX	Ip	ε-Cl		*trans*-1,4	[50]
Nd(vers)$_3$/ Al(^{i}Bu)$_2$H/ Me_2SiCl_2	Ip			*cis*-1,4	[55]
Nd(vers)$_3$/ Al(^{i}Bu)$_3$/ Al(^{i}Bu)$_2$Cl	Ip, My			*cis*-1,4	[54]
Fe(acac)$_3$/IITP/ Al(^{i}Bu)$_3$	Ip			*cis*-1,4	[57]

Note: EASC (ethyl aluminum sesquichloride); TEP (triethyl phosphate), ε-Cl (ε-caprolactone); LA (lactide); AN (acrylonitrile); GMA (glycidyl methacrylate), ECH (epichlorohydrin).

1.2.1 共轭双烯烃与酯/醚类单体共聚

Nuyken等[34]采用高顺-1,4选择性的Nd(vers)$_3$/AlH(^{i}Bu)$_2$/EASC体系以顺序聚合法制备了丁二烯与ε-己内酯的双嵌段共聚物，即在同一反应体系中，当丁二烯聚合完成后，原位加入ε-己内酯单体并引发开环聚合形成第二嵌段. 他们通过采用甲基环己烷/*N*,*N*-二甲基甲酰胺双溶液体系对所得聚合物进行分级表征发现，产物为聚丁二烯、聚(ε-己内酯)和双嵌段共聚物的混合物，且目标嵌段共聚物产率较低，只有10%左右. 随后，Cui等[35]研究了NPN-三齿咔唑基稀土双烷基钇化合物(**VII**)对异戊二烯均聚合及其与ε-己内酯的嵌段共聚合反应(示意图11). 他们发现，该体系对异戊二烯均聚表现出了良好的顺-1,4选择性(顺-1,4含量高达99%)，且聚合行为精确可控，符合活性聚合特征. 基于此，在未终止的异戊二烯聚合体系中，加入己内酯单体，所得聚异戊二烯大分子引发剂能高效引发嵌段共聚合形成目标产物*cis*-1,4-PIP-*b*-PCL嵌段共聚物. 且该体系比Nuyken等采用的Nd(vers)$_3$/AlH(^{i}Bu)$_2$/EASC体系表现出了明显的优势，所有的聚异戊二烯链末端均参与到聚合反应中. 此外，己内酯链段的聚合也符合活性聚合的特征，链段长度与理论值高度一致. 作者推测，该体系的聚合过程采用了含阳离子金属性质的活性中心，在异戊二烯聚合完成后，所形成的大分子引发剂烯丙基末端能同时进



Scheme 11 Mechanistic scheme of the block copolymerization of isoprene and ε-caprolactone.

攻配位活化的己内酯单体的羰基碳位置，诱导开环并随后逐步引发聚合. 2014年，该课题组[5,36]开发了高3,4-选择性的胍基卡宾镥催化剂**VIII** (3,4-含量高达99.3%)，并采用上述相似的办法，成功制备了3,4-聚异戊二烯－聚己内酯嵌段共聚物.

2010年，本课题组[37]首次发现并报道了传统Ziegler-Natta稀土催化体系在双烯烃单体聚合过程中表现出的配位链转移聚合现象，即双烯烃增长链可在催化剂活性中心与链转移剂之间快速、可逆链转移，进而使得链长平均化，得到窄分布的稀土二烯烃橡胶，并且聚合末期得到的聚双烯烃链以链转移剂封端为主(一般为Al—C键)，具有很高的后续反应活性. 于是，该课题组选用$Nd(O^iPr)_3/AlH(^iBu)_2/Me_2SiCl_2$体系对异戊二烯进行配位链转移聚合，并随后原位引发己内酯开环聚合，得到链长精确可调的聚异戊二烯−聚己内酯双嵌段共聚物[38~40]，其中聚异戊二烯嵌段以顺-1,4为主，含量在80%左右. 最近该课题组将极性嵌段种类进行了扩展，选用$Nd(vers)_3/AlH(^iBu)_2/Me_2SiCl_2$体系成功引发了环氧环己烯、环碳酸酯均聚及其与二氧化碳共聚作为第二嵌段[41].

Shen等[42]采用基于磷酸酯稀土的$Ln(P_{204})_3/Al(^iBu)_3$/卤化物三元体系以顺序聚合法首次实现了异戊二烯－甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚合，其中聚异戊二烯嵌段以顺-1,4结构为主，含量为97%左右，链节间以头−尾方式连接；聚甲基丙烯酸甲酯嵌段以间同立构为主，其含量达74%. 此外，此类体系还能引发环氧氯丙烷和丙烯腈均聚合，制备异戊二烯−环氧氯丙烷和异戊二烯−丙烯腈的双嵌段共聚物[43,44]. 所得异戊二烯−丙烯腈嵌段共聚物表现出优良的耐溶剂性能，丙烯腈含量越高，性能越好.

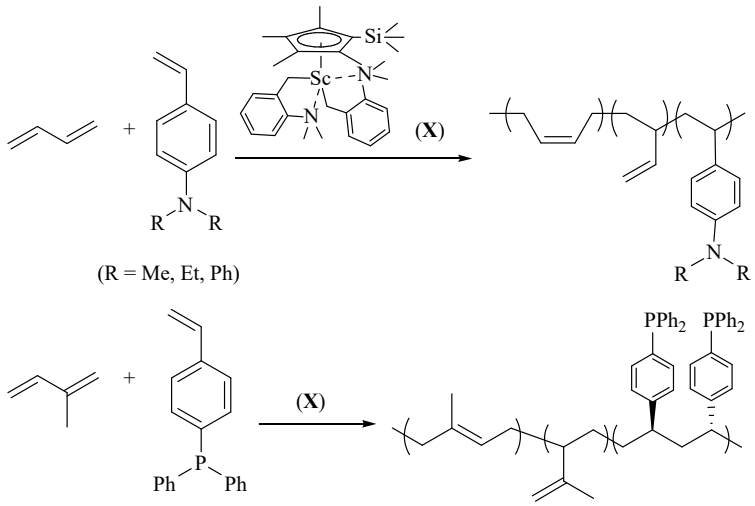
除选择丁二烯、异戊二烯作为非极性嵌段外，Stefan等[45]采用$NdCl_3\cdot3TEP/Al(^iBu)_3$体系研究了月桂烯高顺-1,4选择性聚合反应，并制备了甲基丙烯酸甲酯−月桂烯的嵌段共聚物. 与其他体系不同，该聚合过程选用甲基丙烯酸甲酯作为第一嵌段，聚合完成后，原位引发月桂烯聚合作为第二嵌段. 该体系尚属首次报道稀土催化剂在引发含极性官能团的单体聚合后能继续引发双烯烃单体聚合，聚合机理目前尚不明确.

与高顺-1,4二烯烃橡胶不同，高反-1,4聚二烯烃是具有高硬度和高拉伸强度的结晶性聚合物，常表现出热塑性塑料的性质[46]. 而对于多数稀土催化体系，在烷基镁化合物存在的条件下，能高反-1,4选择性催化双烯烃聚合. Carpentier等[47]选用$Nd(O\text{-}2,6\text{-}^tBu\text{-}4\text{-}Me\text{-}Ph)_3(THF)/MgR_2$体系，根据其活性聚合的特点采用顺序聚合法在完成丁二烯反-1,4聚合后，继续引发甲基丙烯酸缩水甘油酯均聚合，得到反-1,4聚丁二烯与聚甲基丙烯酸缩水甘油酯的双嵌段共聚物. Zhang等[48]采用$Nd(O^iPr)_3/Mg(nBu)_2$体系利用配位链转移聚合方法制备了窄分布的高反-1,4聚丁二烯与聚己内酯或聚丙交酯的嵌段共聚物. Dormond等[49]利用单

组分的烯丙基二茂钐直接催化异戊二烯与己内酯嵌段共聚合，得到了相应的嵌段共聚物，并且将该产物作为相容剂，能良好地改善聚异戊二烯与聚己内酯混合物的相分离，相分离尺寸明显减小. Shi等[50]设计合成脒基配体的稀土金属配合物(**IX**) (Sc/Y/Lu为中心金属)，以硼酸盐为助催化剂，实现异戊二烯的高反-1,4选择性活性聚合，并利用*trans*-1,4-PIP链末端的稀土金属活性种作为大分子引发剂，直接引发己内酯的开环聚合，成功制备*trans*-1,4-PIP-*b*-PCL嵌段共聚物(示意图11). 研究中发现，选择Sc作为中心金属时，*trans*-1,4规整度高达96.8%.

1.2.2 共轭双烯烃与烯烃类含极性官能团的单体共聚

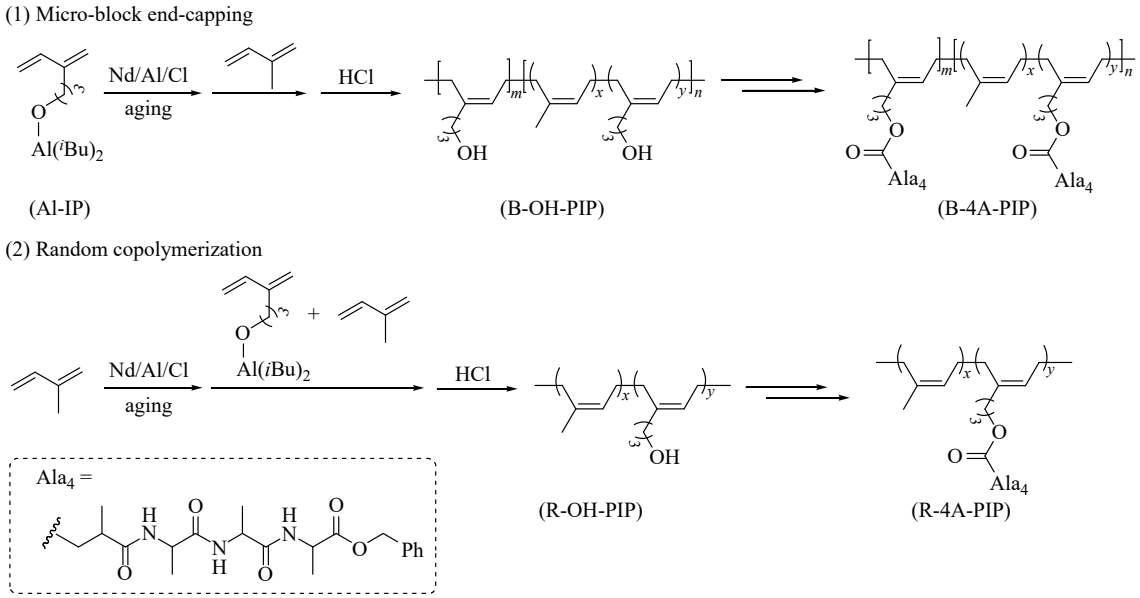
对于除环酯、环醚、丙烯酸酯类等以外的烯烃类极性单体，Li等[51]采用单茂钪催化剂(**X**)研究了丁二烯与二甲氨基苯乙烯衍生物的共聚合行为，成功制备出氨基官能化的具有嵌段结构的丁苯共聚物(示意图12). 在聚合过程中，作者发现，二甲氨基苯乙烯共聚单体能够与阳离子钪金属中心发生碳氢活化反应，从而起到链转移剂的作用，导致最终产物分子量较低(数均分子量约3000 g/mol)，并呈现出双峰分布的特点. 而当共聚单体替换为二乙胺基或二苯胺基取代苯乙烯时，链转移反应可得到有效抑制，能够得到高分子量、窄分子量分布的共聚物. 此外，当这2种共聚物中苯乙烯含量较高时，可明显观测到熔点，表明其中聚苯乙烯单元以间同结构存在. 作者进一步通过动力学研究发现，二乙胺基苯乙烯参与共聚时形成多嵌段结构，而二苯氨基苯乙烯则形成双嵌段结构. Guo等[52]采用同一催化剂体系实现了二苯膦基取代的苯乙烯与异戊二烯共聚合，最终得到双嵌段共聚物，且其中聚苯乙烯单元亦呈现出较高的间同立构规整性.



Scheme 12 Copolymerization of butadiene with amino-/phosphine-substituted styrene derivatives catalyzed by monocyclopentadienyl Scandium complex.

此外，Xu和Huang等[8,53]采用Nd(vers)$_3$/Al(^{i}Bu)$_3$/Al(^{i}Bu)Cl体系研究了异戊二烯与含羟基的丁二烯衍生物(Ip-OH)的共聚合行为，得到了嵌段官能化的稀土异戊橡胶. 由于此衍生物中羟基对催化剂的毒化，聚合前该共聚单体Ip-OH需要采用烷基铝进行预保护(Al-IP). 采用Al-IP作为小单体进行稀土催化剂的陈化以后，继续引发异戊二烯聚合，即可得到微嵌段封端的稀土异戊橡胶(B-OH-PIP) (示意图13(1)). 将羟基继续与四肽小分子反应，即可得到四肽封端官能化和无规官能化的稀土异戊二烯橡胶(B-4A-PIP). 此外，为了对比微嵌段封端结构对聚合物性能的影响，该作者还合成了完全无规官能化的稀土异戊橡胶R-OH-PIP和R-4A-PIP (示意图13(2)). 后续力学性能测试中发现，四肽小分子能显著提高生胶的断裂强度，且微嵌段封端官能化的生胶B-4A-PIP的断裂强度高达15 MPa，是无规官能化生胶R-4A-PIP的1.5倍，这主要归结于B-4A-PIP中的较强的拉伸诱导结晶现象(图1).

此外，该课题组[53]采用类似的策略制备了含磷酸基团的微嵌段封端的官能化聚异戊二烯(示意图14). 由于磷酸基团之间的氢键相互作用，



Scheme 13 Synthetic routes to macroblock tetrapeptide-end-capped and randomly functionalized polyisoprene rubber.

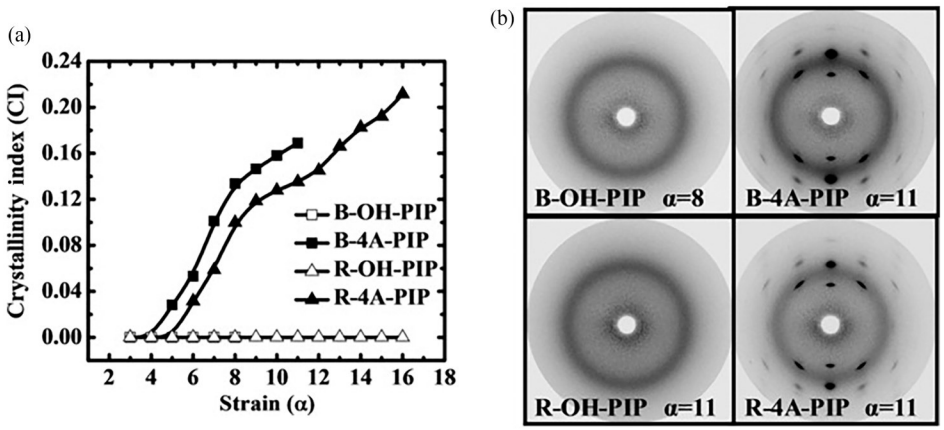
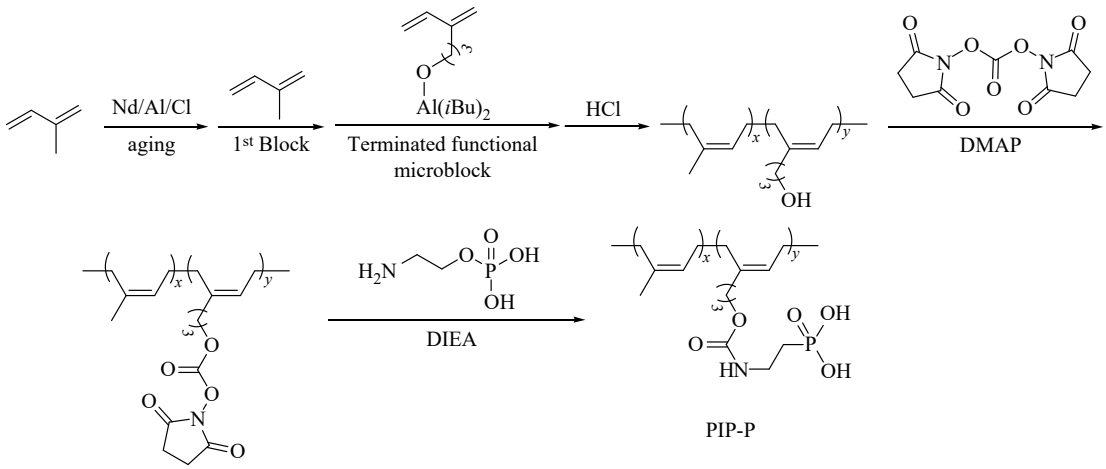


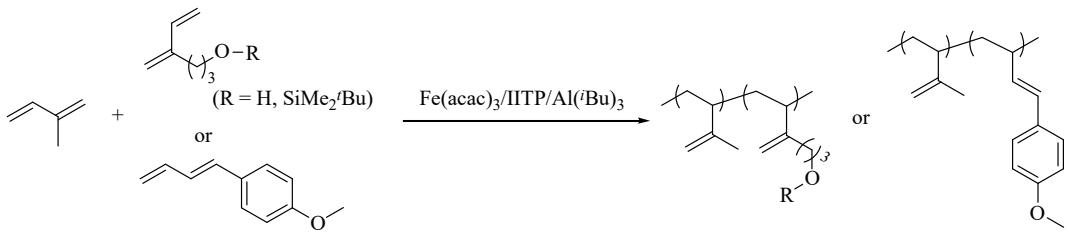
Fig. 1 Characterization of the strain-induced crystallization behavior of functionalized polymers B-4A-PIP, B-OH-PIP, R-4A-PIP and R-OH-PIP by wide-angle X-ray diffraction (WAXD). (a) Relationship between crystallinity index and strain; (b) WAXD diffraction patterns of functionalized polymers with different structures (α: strain) (Reprinted with permission from Ref. [8]; Copyright (2018) Wiley-VCH).



Scheme 14 Functionalized polyisoprene with macroblock end-terminated containing phosphate groups.

该橡胶呈现出具有支化结构的聚集态形态. 这种聚集态形态还可通过外加金属离子进行调节. 例如，通过加入Fe^{3+}，聚集态尺寸明显缩小，支化结构变得更加复杂. 该团队采用相同催化剂体系，通过“分段式投料”制备了异戊二烯与My-OH的嵌段共聚物，随后又通过溶液共混法在橡胶基体中引入低填充量(0.5 wt%)的五丙氨酸与羟基改性多壁碳纳米管两种纳米填料. 硫化胶的数据表明，填料与聚异戊二烯端羟基形成的氢键相互作用使橡胶力学性能提升，且五丙氨酸体系滞后损失更低、可回收性更好，多壁碳纳米管体系强度优势显著[54].

本课题组[55,56]开发了$Nd(vers)_3/Al(^iBu)_2H/Me_2SiCl_2$钕基催化体系，通过“三步法”配位链转移共聚，实现异戊二烯(或丁二烯)与羟基取代的丁二烯衍生物（Ip-OH）的双端功能化共聚，制备α,ω-双羟基微嵌段聚二烯烃橡胶. 我们发现，在Ip-OH加入量较低时，基本上不破坏原有体系的配位可逆链转移聚合行为，可成功得到低分子量、窄分子量分布的液体橡胶. 之后，利用后过渡金属优异的杂原子耐受性，开发了基于异氰亚胺基三苯基磷(IITP)给电子体的$Fe(acac)_3$/IITP/$Al(^iBu)_3$三元催化体系，通过IITP配体的电子调控与空间位阻效应，抑制极性基团与Fe的强配位，实现对极性二烯烃衍生物的高耐受性，突破了传统催化剂需要保护极性基团的限制(示意图15). 该聚合过程选用极性二烯烃衍生物作为第一嵌段，聚合完成后，原位引发异戊二烯聚合作为第二嵌段，实现Ip-OH与异戊二烯的无保护共聚，制备α-端基功能化3,4-聚异戊二烯[57].



Scheme 15 Copolymerization of isoprene with functionalized butadiene derivatives catalyzed by the $Fe(acac)_3$/IITP/$Al(^iBu)_3$.

1.3 反应性基团官能化法改性二烯烃橡胶

如前所述，共轭二烯烃配位聚合的活性链末端一般以π-烯丙基形式存在，除能表现出阴离子聚合的性质外，还能作为亲核试剂与含杂原子官能团的小分子底物发生亲核取代或亲核加成反应，进而实现反应性基团官能化法改性二烯烃橡胶. 此方法类似于阴离子聚合中的封端、偶联反应，但由于η^3配位形式的烯丙基金属键的亲核性要明显低于k^1形式的烷基锂键，所以较阴离子体系来说，目前报道的可适用于二烯烃配位聚合的官能化底物比较有限.

根据反应的机理不同，反应性基团官能化法可分为亲核取代法官能化、亲核加成法官能化、金属置换法官能化及官能化助催化剂活化法4种(表3). 与前2种方法中的直接采用η^3烯丙基金属键反应不同，金属置换法是将其与其他烷基金属(如烷基锂或烷基铝等)化合物进行金属交换，使得活性链末端由η^3配位形式向k^1形式发生转变，增强其亲核性能后再与小分子底物反应，提高官能化效率. 官能化助催化剂活化法是指采用含杂原子官能团的助催化剂在聚合反应初期烷基化主催化剂后，并引发双烯烃单体聚合，得到分子链起始端官能化的聚合物.

1.3.1 亲核取代法与亲核加成法官能化

亲核取代和亲核加成是目前反应性基团官能化改性二烯烃橡胶最常见的2种方式. 适用亲核取代法的底物主要有卤代锡(硅、磷)化合物、环氧(环酯)化合物、酰胺类和酰氯类几种，适用亲核加成法的底物主要有C = X (X = O，N，S等)键的化合物，如异氰酸酯、碳二亚胺、酮类、二氧化碳等. 此2种方法得到的产物以末端官能化为主，其中，对于卤代锡(硅、膦)化合物，同样能起到偶联的效果，得到多臂星型的官能化结构.

Huang等[58]采用$Nd(vers)_3/AlH(^iBu)_2/Al(^iBu)Cl$体系催化丁二烯聚合，并在聚合过程中引入三氯化磷进行末端改性. 结果发现，随着PCl_3用量的增加，偶联时间的延长以及改性温度的提升，聚丁二烯的偶联效率逐渐增大. 当PCl_3与$AlH(^iBu)_2$比例为1.0，且改性温度为50 °C时，聚丁二烯的偶联效率最佳，可达38.6%. Enichem公司Piero等

Table 3 Reactive reagent functionalization of polydiene rubbers (predominant rare-earth catalysts).

Functionalization mechanism	Functionalization reagent	Functionality position	References
Nucleophilic substitution functionalization	Chlorosilicon, chlorotin,	ω-End/Coupling	[58–64]
	Epoxy, lactone,	ω-End	[60, 62, 65–69]
	Siloxanes,	ω-End	[70]
	Amides,	ω-End	[71]
	Acyl Chlorides.	ω-End	[60, 72]
Nucleophilic addition functionalization	Heterocumelene,	ω-End	[60, 62, 66, 68, 73]
	Carbonyl compounds,	ω-End	[62, 66, 73,74]
	Carbon dioxide,	ω-End	[37, 75,76]
	Imines and oximes,	ω-End	[66, 73, 77,78]
	Polar olefin and diene derivatives.	α-End /ω-End	[8, 26, 53], [79,80]
Metal metathesis	Alkyl aluminium,	ω-End	[41]
	Alkyl magnesium,	ω-End /Block	[48]
	Alkyl lithium.	ω-End	[74]
Functionalized co-catalyst activation	Functionalized alkyl magnesium,	α-End	[25]
	Functionalized alkyl aluminium.	α-End	[81]

也进行了类似的实验，采用PCl_3偶联后，稀土顺丁的门尼黏度显著提高，且随着PCl_3用量的增加炭黑混入时间明显缩短，降低了加工能耗. 此外，由此产生的星型结构能同时明显改善生胶的冷流性能[63].

日本Japan Synthetic Rubber Co. (JSR)公司Hattori等在专利中描述了选用不同的一氯、二氯、三氯代锡化合物对$Nd(vers)_3$催化丁二烯聚合的封端、偶联实验，并对所得的官能化稀土胶硫化之后进行物理性能测试发现，卤代锡官能化的稀土硫化胶比非官能化的稀土硫化胶具有更加优异的耐磨性能，皮克磨耗指数均提高至原来的1.2倍左右[60,61,64]. 此外，JSR公司Hattori等还采用环氧化合物，如环氧苯乙烯、环氧大豆油等对稀土顺丁橡胶进行末端官能化改性，所得胶硫化后表现出具有更强的断裂强度和较低的生热，综合性能与非官能化稀土硫化胶相比有了大幅改善[60,62,65,67]. Bridgestone公司采用含环氧基团的硅氧烷对Nd系稀土顺丁橡胶进行末端官能化改性[66]. 本课题组[82]采用环氧丙烷对钕系稀土异戊二烯橡胶进行末端官能化改性，官能化效率最高可达92.7%，且可进一步与二苯基氯膦酸酯(DPCP)制备磷酸酯端基功能化聚异戊二烯橡胶. 韩国Kumho公司的Kwag等采用$Nd(vers)_3/Al(^iBu)_3/AlEt_2Cl$体系进行丁二烯聚合后，原位引入硅氧烷，获得聚合物链末端为硅氧烷改性的稀土顺丁橡胶. 该橡胶作为白炭黑相容性橡胶，表现出更高的耐磨性能[70]. 日本Asahi公司在专利中提到，在稀土催化剂合成低分子量的聚丁二烯后，加入酰氯类封端偶联剂，如$C_6H_3(COCl)_3$，可获得偶联率在37%以上的产物，所得聚合物具有优异的加工性能[72].

π-烯丙基二烯烃活性链末端很容易与含C=X (X = O，N，S等)键的化合物，如异氰酸酯、碳二亚胺、酮类、二氧化碳等，进行亲和加成反应. Bridgestone的Yoichi等选用含羰基、异氰酸酯基的硅氧烷对Nd系稀土顺丁橡胶进行末端官能化改性，官能化效率可达60%以上[73]. Hattori等[60]选用异氰酸酯类，如二苯基甲烷二异氰酸酯等直接对$Nd(vers)_3/AlH(^iBu)_2/Al(Et)_2Cl$催化丁二烯聚合进行末端官能化，所得胶硫化后表现出更加优异的耐磨性能. 本课题组[83]采用$Nd(vers)_3/Al(^iBu)_2H/SiMe_2Cl_2$稀土配位可逆链转移体系催化共轭二烯烃聚合，并通过硫代异氰酸酯进行封端，高效制备了末端官能化的聚共轭二烯烃产物(官能化效率高达100%)；同时，采用$Nd(vers)_3/Al(^iBu)_2H/Al_2Et_3Cl_3$体系合成了一系列高分子量端酰胺官能化顺丁橡胶(图2)，采用静态接触角表征了聚合物的极性，引入极性基团后，顺丁橡胶的表面能提高了7.8%. 此外，与非官能化顺丁相比，官能化改性顺丁橡胶表现出更低的Payne效应，其拉伸强度由19.6 MPa提高到了22.2 MPa，

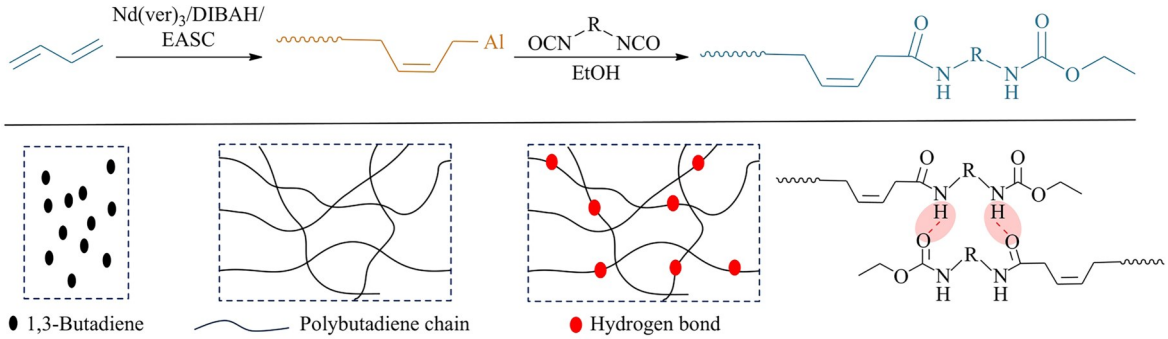


Fig. 2 Synthesis of amide end-functionalized polybutadiene rubber.

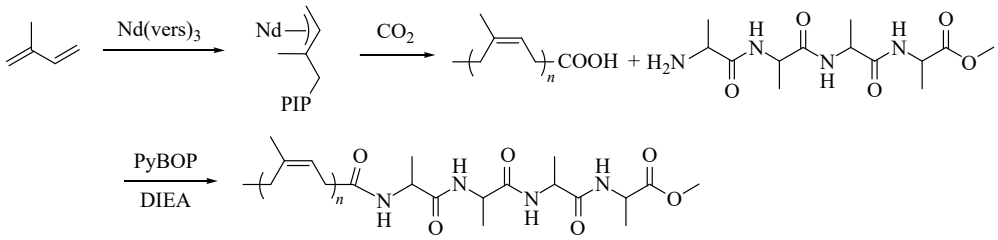
韧性由 79.1 MJ·m^{-3} 提高到了 82.3 MJ·m^{-3}. DMA 数据说明官能化顺丁橡胶拉伸强度的提升一方面来自氢键对能量的耗散，另一方面是因为酰胺基团促进了橡胶的硫化，提高了交联密度[84].

Cui 等[85]选用含 PNP 三齿配体的钇配合物(**VII**)，选用多官能度异氰酸酯为交联剂与官能化试剂，制备了星形结构的聚异戊二烯(sPIP). 结果表明，异氰酸酯的化学结构与比例对于星型结构的形成至关重要. 多官能度异氰酸酯添加量越高，sPIP 的产率越高，且分子臂数越多. 此外，此星型结构的聚异戊二烯表现出优异的格林强度，其断裂伸长率和拉伸强度分别达到 804% 和 1.99 MPa，性能显著优于天然橡胶.

Xu 等[75,76]直接将二氧化碳引入到 Nd(vers)$_3$/Al(^{i}Bu)$_3$/Al(^{i}Bu)Cl 催化异戊二烯聚合体系中，得到羧基封端的稀土异戊橡胶(示意图 16). 同时，为了模拟天然橡胶的组成结构，该作者将四肽小分子继续与羧基反应，得到四肽封端的稀土异戊二烯橡胶. 通过流变测试表明，四肽分子的氢键相互作用，能显著提高异戊橡胶的储能模量.

2021 年，Wu 等[80]采用羧酸钕/Al(^{i}Bu)$_3$/氯源催化体系，在完成丁二烯的高顺式选择性活性聚合后，通过原位添加乙烯基三甲氧基硅烷作为功能化引发剂(V-Si(OMe)$_3$)，成功制备出三甲氧基硅烷功能化的顺式聚丁二烯(*cis*-PB-Si(OMe)$_3$). 之后，作者将该产物 *cis*-PB-Si(OMe)$_3$ 在 70 °C进行水解反应得到硅羟封端的聚合物 *cis*-PB-Si(OH)$_3$，该硅羟基可通过分子间氢键自组装，从而完成由线性前驱体到星形结构的演变. 本体状态下，此星型结构可进一步完成二次自组装，成为超分子聚集体(图 3). 由于硅羟基之间的氢键相互作用，该聚合物同时表现出优异的自修复特性.

不同于稀土体系，He 等[69]采用 TiCl$_4$/MgCl$_2$ 负载型 Z-N 催化剂(Ti 质量分数 2%)，以三异丁基



Scheme 16 Synthetic route for tetrapeptide end-functionalized polyisoprene rubber.

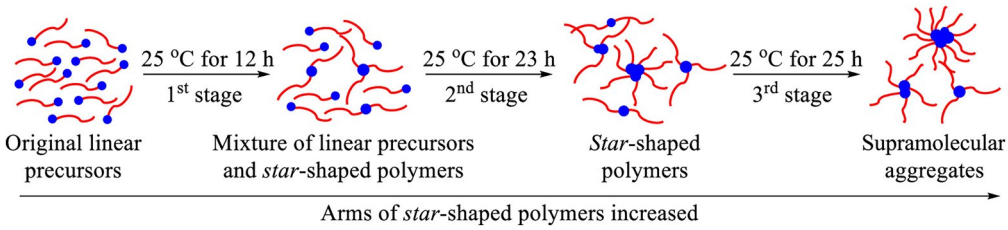
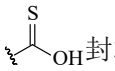


Fig. 3 Self-assembly process of linear silanol-functionalized polybutadiene (*cis*-PB-Si(OH)$_3$) (Reprinted with permission from Ref.[80]; Copyright (2021) American Chemical Society).

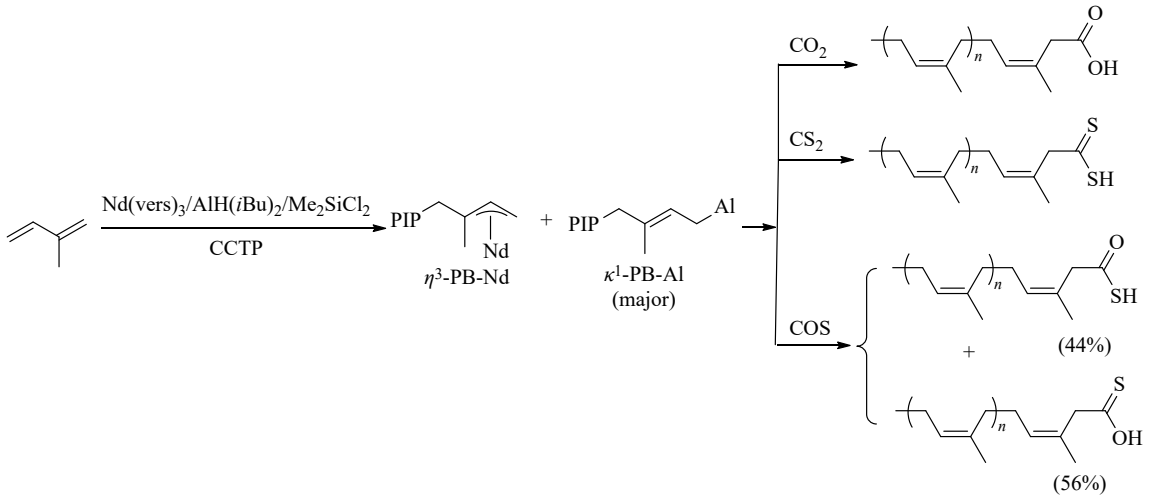
铝为助催化剂，可实现对异戊二烯高反-1,4选择性(>95%)聚合，并通过异丙胺、二异丙胺与二环己基胺对聚合物链进行封端，封端效率最高达98.6%，且反-1,4含量保持95%以上. 水接触角实验证明，相较于未官能化样品，DCHA封端的反式聚异戊二烯橡胶的亲水性明显提升. 另外，该课题组又利用该聚合体系，成功合成胺基封端效率10 mol%~60 mol%、反-1,4结构含量>95%的胺基封端反-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚物(F-TBIR)，并将其用于SSBR/BR/SiO_2胎面胶体系改性. 研究数据表明，F-TBIR的胺基可与白炭黑羟基形成氢键，可显著改善填料分散程度(分散度高达99.8%)；同时其反式TBIR链段形成物理交联点，与硫黄构建交联网络，降低了滚动阻力，耐磨性提升[86].

1.3.2 金属置换法官能化与官能化助催化剂活化法

与大多数稀土催化体系不同，在钕系催化剂对异戊二烯单体的配位链转移聚合(CCTP)中[87]，高分子链可在催化剂活性中心与链转移剂(多为烷基铝)之间发生快速、可逆链转移. 由于聚合体系中的烷基铝用量远远高于主催化剂钕化合物，因此，聚合反应末期得到的是以k^1形式存在的烷基铝键为主的活性链末端k^1-PB-Al，另外还有少部分的高分子链以η^3烯丙基稀土配位形式存在(示意图17)[88]. 聚合过程中发生的这种由η^3烯丙基形式向k^1形式的转变，有利于提高末位碳的亲核性能，进而提高稀土催化体系的官能化效率. 本课题组采用$Nd(vers)_3/Al(^iBu)_3/Me_2SiCl_2$体系完成异戊二烯的配位链转移聚合后，在体系中分别引入CO_2，COS，CS_2作为官能化底物，得到官能化效率分别为58.6%，67.5%和88.0%的末端官能化稀土异戊橡胶，以二硫化碳反应效率最佳. 其中，由于COS底物的非对称性，以 和  封端的比例为44:56. 此外，本课题组采用$Nd(O^iPr)_3/Mg(nBu)_2$体系利用配位链转移聚合策略制备高反-1,4聚丁二烯与聚己内酯或聚丙交酯的嵌段共聚物中，亦可视为η^3烯丙基高分子链与烷基镁之间的金属交换[48].

此外，本课题还基于上述Nd体系催化异戊二烯配位链转移聚合策略，通过在陈化阶段添加含极性官能团的丁二烯衍生物的方式构建聚异戊二烯分子链的α-端，并在聚合终止阶段通过添加异氰酸酯或者氧气氧化的方式构建链的ω-端，得到一系列分子量可调、α,ω-双端带有不同官能团的聚异戊二烯分子链(图4). 研究结果表明，α-端引入的杂原子基本未破坏体系原有的配位可逆链转移聚合行为，整个聚合过程始终保持良好的可控性，最终得到窄分子量分布的聚合物[89,90].

Visseaux等采用$Nd(BH_4)_3(THF)_3$/BuEtMg体系催化异戊二烯高反-1,4-选择性聚合，并在聚合末期直接加入二苯甲酮进行封端(示意图18). 由于这类体系活性链末端一般以Nd/Mg双金属桥联结构为主，导致末位碳亲核性较差，最终官能化效率只有不到50%[74]. 而在体系中额外引入烷



Scheme 17 Structure of the active chain end in neodymium-catalyzed coordinative chain transfer polymerization of isoprene.

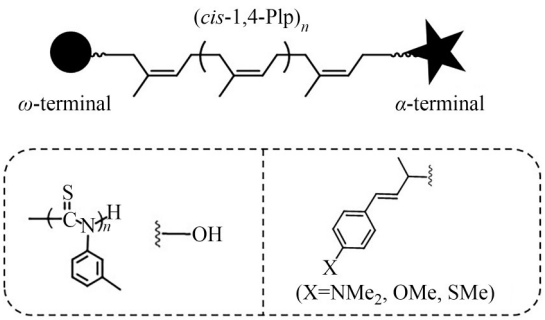
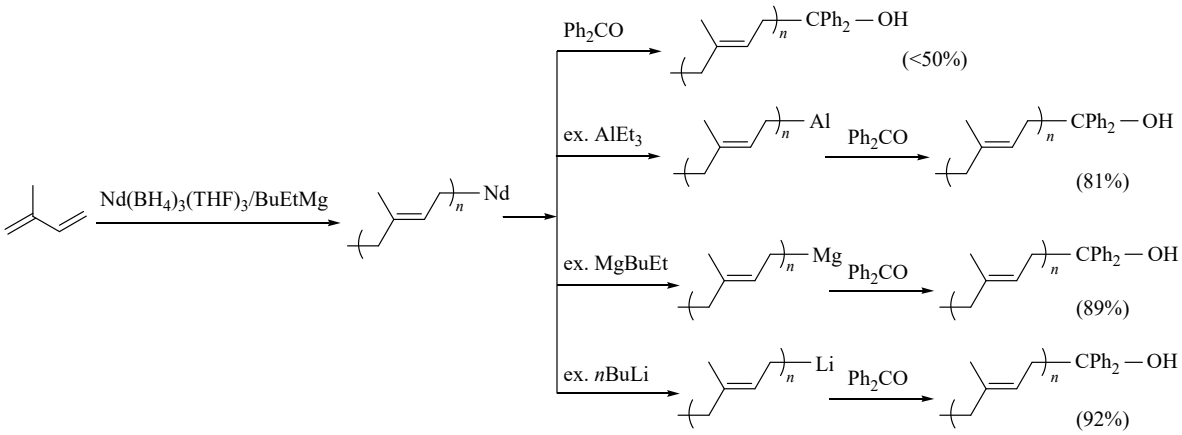


Fig. 4 Synthesis of *α,ω*-heterofunctionalized polyisoprene.

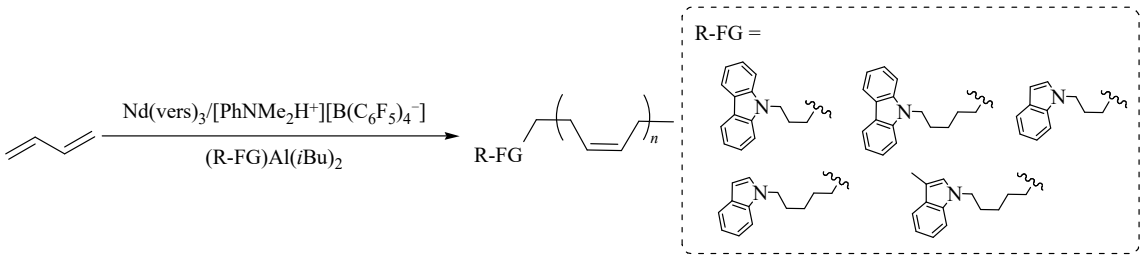
基铝、烷基镁、烷基锂进行金属置换反应之后，得到的聚异戊二烯-铝、聚异戊二烯-镁和聚异戊二烯-锂末端具有更高的反应活性，在同等条件下，官能化效率分别可达81%、89%和92%，以锂封端高分子链官能化效率最佳. 此外，与烷基锂进行金属置换后的高分子链对其他小分子底物也具有很高的反应活性. 当采用苯甲醛与环氧苯乙烯作为反应底物时，官能化效率均能达95%以上.



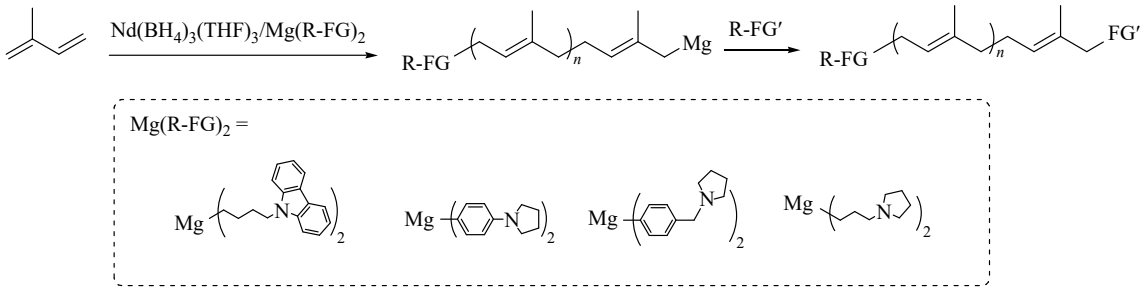
Scheme 18 Metal metathesis in isoprene polymerization catalyzed by the $Nd(BH_4)_3(THF)_3$/BuEtMg system.

在二烯烃单体配位聚合过程中，主催化剂首先被助催化剂(烷基铝等)烷基化产生Mt—C键作为链起始端，之后配位活化的二烯烃单体插入到Mt—C键开始链增长. 因此，如果选用含杂原子官能团的助催化剂烷基化主催化剂，便能得到高分子链起始端官能化的双烯烃聚合物. Mecking等[81]采用$Nd(vers)_3$作为主催化剂引发丁二烯聚合，并选用含不同官能团的烷基铝对主催化剂进行烷基化，能顺利得到一系列聚丁二烯链起始端官能化的聚合物(示意图19). 通过选用合适的助催化剂，链起始端官能化效率最高可达90%以上. 并且，作者发现，此体系符合配位链转移聚合体系，随着助催化剂用量的增加，产物分子量急剧下降，每个钕原子最多能够产生高达22条官能化的聚丁二烯分子链. 此外，该团队[25]采用类似策略，选用官能化镁化合物$Mg(R\text{-}FG)_2$作为助催化剂活化$Nd(BH_4)_3(THF)_3$并引发异戊二烯高反-1,4聚合，链起始端官能化效率最高达94%(示意图20). 并且，在聚合末期，加入另外一种官能团小分子与镁封端的活性链反应，可得到两端带有不同官能团的遥爪聚合物.

Hu等[91]设计并合成了含烯丙基结构的烷基铝试剂(oligo-Al)，将其应用于$Nd(vers)_3/AlR_2Cl$体系催化二烯烃的配位可逆链转移聚合(CCTP)中. 该体系中，$Nd(vers)_3$为主催化剂，oligo-Al兼具“烷基化试剂”与“链转移剂”双重功能，

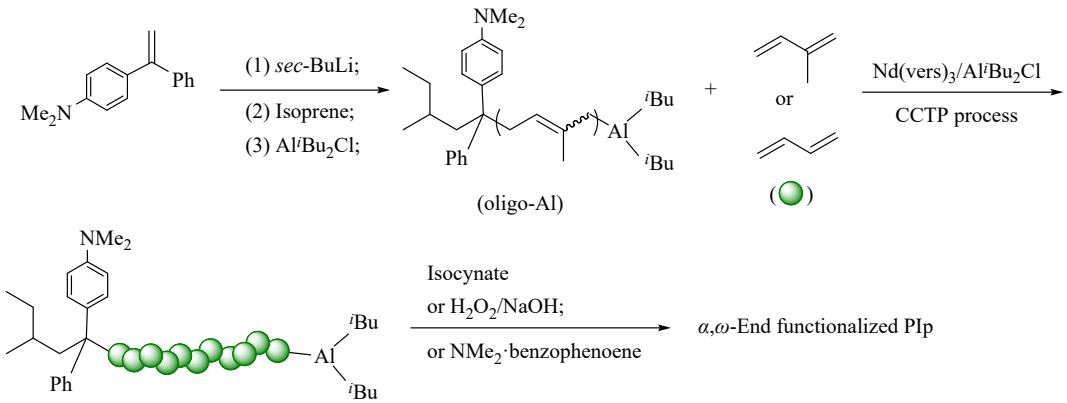


Scheme 19 Butadiene polymerization catalyzed by the $Nd(vers)_3$/functionalized Alkylaluminium system.



Scheme 20 Preparation of telechelic *trans*-1,4-polyisoprene using the $Nd(BH_4)_3(THF)/Mg(R\text{-}FG)_2$ catalytic system.

最终成功制备出引发端胺基功能化的聚二烯烃产物. 在此基础上，作者进一步通过原位添加异氰酸酯、二甲氨基二苯甲酮、过氧化氢/氢氧化钠混合体系等方式，淬灭聚合体系中的“活性”的聚合物链，实现了聚合物终止端的官能化(官能化效率为82.0%~91.0%) (示意图21). 实验结果表明，与未功能化样品相比，双端功能化聚异戊二烯与炭黑复合后，炭黑在橡胶基质中的分散性显著提升，这一现象证实了极性端基可有效改善橡胶与填料的相容性.



Scheme 21 Synthesis of *α*,*ω*-difunctional rare-earth polydiene elastomers.

2 总结与展望

本文系统综述了基于配位聚合策略制备官能化聚二烯烃橡胶的研究进展，重点从两类主要技术路线进行了归纳与讨论，即共轭二烯烃与含极性官能团的单体的直接共聚合方法，以及基于反应性基团的官能化方法. 前者通过在聚合过程中引入功能化单体，可在聚合物主链中构筑官能团结构，从而实现链中官能化，并能够在一定范围内调节功能基团的含量与分布. 然而，由于大多数配位聚合催化体系对含杂原子的极性基团仍表现出较强的毒化效应，往往需要较高用量的催化剂才能实现有效共聚合，这在一定程度上限制了其应用效率与工业化潜力. 相比之下，基于反应性基团的官能化策略通常依赖聚合末期形成的高活性碳－金属键，通过引入特定官能化试剂实现链端结构修饰，因此所得产物主要为链端官能化橡胶. 该方法具有反应路径相对明确、官能化过程可控等优点，并不影响原有橡胶的主链结构，但与直接共聚合法相比，其能够引入的官能团数量相对有限，官能化效果亦相对有限. 总体而言，上述两类策略在实现官能化聚二烯烃橡胶方面各具特点与优势，同时也存在一定局限.

未来，该领域仍有多个值得深入探索的发展方向. 首先，开发具有更强杂原子耐受性的配位催化体系仍是实现含极性官能团的单体高效共聚的重要基础. 若能够在目前已实现工业化应用的Ni、Co及Nd等催化体系基础上，通过催化剂结构设计或催化体系优化提升其对极性基团的耐受能力，使其在较低催化剂用量下即可引发稳定共聚，将有望推动官能化聚二烯烃橡胶的规模化制备. 其次，设计能够参与配位共聚且具备规模化生产的极性共聚单体亦是该领域的重要研究方向. 前述研究已经表明，常见的丙烯酸酯类、环

氧类、丙烯腈类等含极性官能团的单体难以在配位聚合体系中实现有效链中引入，目前较为成功的策略多依赖于改性共轭二烯烃单体. 然而，此类单体通常合成步骤复杂、制备成本较高，限制了其大规模应用. 因此，开发结构简单、易于制备且能够参与配位共聚的含极性官能团的单体，将对推动链中官能化聚二烯烃橡胶的发展具有重要意义. 此外，探索新的橡胶官能化改性策略同样值得关注，包括发展更加高效、可控的后官能化反应方法，设计具有选择性的化学改性体系，以及系统研究不同改性路径对聚合物结构与性能的影响规律. 通过上述3个方向的协同推进，有望尽快推进官能化聚二烯烃橡胶的产业化进程，并为高性能合成橡胶材料的发展提供新的技术路径.

作者简介：王凤，女，1985年生，青岛科技大学高分子科学与工程学院副教授，博士生导师. 2014年博士毕业于中国科学院长春应用化学研究所，2015~2017以色列理工学院化学系博士后. 主要研究方向为二烯烃的配位可控聚合、合成橡胶的官能化与高性能化、二烯烃橡胶的可控降解与回收利用. 作为负责人主持国家自然科学基金青年项目1项、重点研发项目子课题1项，山东省面上基金1项，吉林省自然科学基金1项，吉林省教育厅基金1项，国家重点实验室开放基金2项. 在高分子领域知名期刊*ACS Macro Lett.*，*Chem. Commu.*，*Polym. Chem.*等上发表SCI论文40余篇，授权中国发明专利4项，授权美国发明专利1项.

作者简介：张学全，男，1962年生，青岛科技大学高分子科学与工程学院教授，博士生导师. 1993~1994年英国里丁大学高级访问学者；1996~2000年韩国三星集团三星综合技术院、三星综合化学公司高级研究员；2000~2020年中国科学院长春应化所研究员；2020年至今青岛科技大学教授. 致力于以烯烃、双烯烃为单体的新型聚烯烃和合成橡胶催化剂、聚合方法学和产业化研究. 迄今在在*Adv. Opt. Mater.*、*Macromolecules*等国内外杂志公开发表论文360余篇，撰写《稀土顺丁橡胶》等著作两部，申请和获授权国际国内发明专利150余项.

REFERENCES

1 张爱民, 姜连升, 姜森, 等. 合成橡胶技术丛书 第六分册 配位聚合二烯烃橡胶. 北京: 中国石化出版社, **2016**.
2 姜连升. 稀土顺丁橡胶. 北京: 冶金工业出版社, **2016**.
3 陈文启, 王佛松. 稀土络合催化合成橡胶. 中国科学(B辑), **2009**(10), 1006−1027.
4 钱伯章. 高端溶聚丁苯橡胶研究获突破. 石化技术与应用, **2025**, 43(2), 155.
5 崔冬梅. 稀土催化极性单体配位均聚及与非极性单体共聚合的研究. 高分子学报, **2020**, 51(1), 12−29.
6 陈敏, 陈昶乐. 官能团化聚烯烃: 新催化剂、新聚合调控手段、新材料. 高分子学报, **2018**, (11), 1372−1384.
7 陈敏, 陈昶乐. 功能化聚烯烃材料的制备与性质研究. 高分子通报, **2021**, 34(6), 26−34.
8 Tang, M. Z.; Zhang, R.; Li, S. Q.; Zeng, J.; Luo, M. C.; Xu, Y. X.; Huang, G. S. Towards a supertough thermoplastic polyisoprene elastomer based on a biomimic strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(48), 15836−15840.
9 Xu, Y. C.; Zhao, J. Y.; Gan, Q.; Ying, W. L.; Hu, Z. H.; Tang, F. M.; Luo, W. W.; Luo, Y. J.; Jian, Z. B.; Gong, D. R. Synthesis and properties investigation of hydroxyl functionalized polyisoprene prepared by cobalt catalyzed co-polymerization of isoprene and hydroxylmyrcene. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(12), 2034−2043.
10 Leicht, H.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. Synergetic effect of monomer functional group coordination in catalytic insertion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(20), 6823−6826.
11 Leicht, H.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. Stereoselective copolymerization of butadiene and functionalized 1,3-dienes. *ACS Macro Lett.* **2016**, 5(6), 777−780.
12 Liang, S. S.; Zhang, H. Q.; Cong, R. X.; Liu, H.; Wang, F.; Hu, Y. M.; Zhang, X. Q. In-chain functionalized syndiotactic 1,2-polybutadiene by a Ziegler-Natta iron(iii) catalytic system. *RSC Adv.*, **2019**, 9(57), 33465−33471.
13 Leicht, H.; Huber, S.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. Allylboration as a versatile tool for the in situ post-polymerization functionalization of 1,4-*cis*-poly(butadiene). *Polym. Chem.*, **2016**, 7(47), 7195−7198.

14 Yao, C. G.; Liu, N.; Long, S. Y.; Wu, C. J.; Cui, D. M. Highly *cis*-1,4-selective coordination polymerization of polar 2-(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiene and copolymerization with isoprene using a *β*-diketiminato yttrium bis(alkyl) complex. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(6), 1264−1270.

15 Long, S. Y.; Lin, F.; Yao, C. G.; Cui, D. M. Highly *cis*-1,4 selective living polymerization of unmasked polar 2-(2-methylidenebut-3-enyl)furan and Diels-Alder addition. *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38(17), 1700227.

16 Thiele, S. K. H.; Wilson, D. R. Alternate transition metal complex based diene polymerization. *J. Macromol. Sci. Part C*, **2003**, 43(4), 581−628.

17 简忠保. 功能化聚烯烃合成: 从催化剂到极性单体设计. 高分子学报, **2018**, (11), 1359−1371.

18 Gong, D. R.; Tang, F. M.; Xu, Y. C.; Hu, Z. H.; Luo, W. W. Cobalt catalysed controlled copolymerization: an efficient approach to bifunctional polyisoprene with enhanced properties. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(11), 1653−1660.

19 Wu, H. J.; Chen, B. H.; Gong, D. R. Fabrication and properties study of well-dispersed fillers reinforced *cis*-1,4 polybutadiene composites. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(19), 11889−11900.

20 Wang, B. B.; Liu, H.; Tang, T.; Zhang, X. Q. *Cis*-1, 4 selective coordination polymerization of 1,3-butadiene and copolymerization with polar 2-(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiene by acenaphthene-based *α*-diimine cobalt complexes featuring intra-ligand *π*-*π* stacking interactions. *Polymers*, **2021**, 13(19), 3329.

21 Tang, F. M.; Gong, D. R. Polymerization of butadiene, isoprene and 1-substituted dienes using cobalt catalysts. *Inorg. Chim. Acta*, **2022**, 539, 121011.

22 Cai, L.; Long, S. Y.; Wu, C. J.; Li, S. H.; Yao, C. G.; Hua, X. F.; Na, H.; Liu, D. T.; Tang, T.; Cui, D. M. Highly selective *cis*-1,4 copolymerization of dienes with polar 2-(3pyridine-methylidenepent-4-en-1-yl): an approach for recyclable elastomers. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(9), 1646−1652.

23 Zhong, Y. H.; Wang, B. L.; Cui, D. M. The yttrium-catalyzed heteroatom-assisted terpolymerization of ortho-alkoxystyrene, isoprene and butadiene with high regio- and stereoselectivity. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(31), 4576−4582.

24 Leicht, H.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. Stereoselective copolymerization of butadiene and functionalized 1,3-dienes with neodymium-based catalysts. *Macromolecules*, **2017**, 50(21), 8464−8468.

25 Leicht, H.; Bauer, J.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. Heterotelechelic and in-chain polar functionalized stereoregular poly(dienes). *Macromolecules*, **2018**, 51(3), 763−770.

26 Ling, F. W.; Luo, M. C.; Chen, M. K.; Zeng, J.; Li, S. Q.; Yin, H. B.; Wu, J. R.; Xu, Y. X.; Huang, G. S. Terminally and randomly functionalized polyisoprene lead to distinct aggregation behaviors of polar groups. *Polymer*, **2019**, 178, 121629.

27 Sun, S. R.; Tang, F. M.; Gong, D. R. Fabrication of *cis*-1,4 polyisoprene composites reinforced with well-dispersed silica/carbon black promoted by silica-rubber hydrogen-bonding. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(7), 6070−6082.

28 Lyubov, D. M.; Tolpygin, A. O.; Trifonov, A. A. Rare-earth metal complexes as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 392, 83−145.

29 Yasuda, H.; Ihara, E. Rare earth metal initiated polymerizations of polar and nonpolar monomers to give high molecular weight polymers with extremely narrow molecular weight distribution. *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196(8), 2417−2441.

30 Yasuda, H.; Furo, M.; Yamamoto, H.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kibino, N. New approach to block copolymerizations of ethylene with alkyl methacrylates and lactones by unique catalysis with organolanthanide complexes. *Macromolecules*, **1992**, 25(19), 5115−5116.

31 Yasuda, H. Rare-earth-metal-initiated polymerizations of (meth)acrylates and block copolymerizations of olefins with polar monomers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2001**, 39(12), 1955−1959.

32 Desurmont, G.; Tanaka, M.; Li, Y.; Yasuda, H.; Tokimitsu, T.; Tone, S.; Yanagase, A. New approach to block copolymerization of ethylene with polar monomers by the unique catalytic function of organolanthanide complexes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2000**, 38(22), 4095−4109.

33 Desurmont, G.; Tokimitsu, T.; Yasuda, H. First controlled block copolymerizations of higher 1-olefins with polar monomers using metallocene type single component lanthanide initiators. *Macromolecules*, **2000**, 33(21), 7679−7681.

34 Friebe, L.; Nuyken, O.; Windisch, H.; Obrecht, W. *In situ* preparation of a compatibilized poly(*cis*-1,4-butadiene)/poly(ε-caprolactone) blend. *Macromol. Mater. Eng.*, **2003**, 288(6), 484−494.

35 Wang, L. F.; Cui, D. M.; Hou, Z. M.; Li, W.; Li, Y. Highly *cis*-1,4-selective living polymerization of 1,3-conjugated dienes and copolymerization with ε-caprolactone by bis(phosphino)carbazolide rare-earth-metal complexes. *Organometallics*, **2011**, 30(4), 760−767.

36 Yao, C. G.; Liu, D. T.; Li, P.; Wu, C. J.; Li, S. H.; Liu, B.; Cui, D. M. Highly 3, 4-selective living polymerization of isoprene and copolymerization with *ε*-caprolactone by an amidino N-heterocyclic carbene ligated lutetium bis(alkyl) complex. *Organometallics*, **2014**, 33(3), 684−691.

37 Fan, C. L.; Bai, C. X.; Cai, H. G.; Dai, Q. Q.; Zhang, X. Q.; Wang, F. S. Preparation of high *cis*-1,4 polyisoprene with narrow molecular weight distribution via coordinative chain transfer polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, 48(21), 4768−4774.

38 Wang, F.; Liu, H.; Zheng, W. J.; Guo, J.; Zhang, C. Y.; Zhao, L. P.; Zhang, H. X.; Hu, Y. M.; Bai, C. X.; Zhang, X. Q. Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems. *Polymer*, **2013**, 54(25), 6716−6724.

39 Wang, F.; Zhang, C. Y.; Hu, Y. M.; Jia, X. Y.; Bai, C. X.; Zhang, X. Q. Reversible coordinative chain transfer polymerization of isoprene and copolymerization with ε-caprolactone by neodymium-based catalyst. *Polymer*, **2012**, 53(26), 6027−6032.

40 Wang, F.; Dong, B.; Liu, H.; Guo, J.; Zheng, W. J.; Zhang, C. Y.; Zhao, L. P.; Bai, C. X.; Hu, Y. M.; Zhang, X. Q. Synthesis of block copolymers containing polybutadiene segments by combination of coordinative chain transfer polymerization, ring-opening polymerization, and atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, 216(3), 321−328.

41 Zhang, M. M.; Liu, L. J.; Cong, R. X.; Dong, J.; Wu, G. F.; Wang, F.; Liu, H.; Zhang, X. Q. *In-situ* block copolymerization of 1,3-butadiene with cyclohexene oxide and trimethylene carbonate *via* combination of coordinative chain transfer polymerization and ring opening polymerization by neodymium-based catalyst system. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 148, 110355.

42 郑荣华, 张一烽, 沈之荃. 异戊二烯/甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的合成与微结构研究. 高分子学报, **1999**, (1), 107−112.

43 胡志国, 张一烽, 郑荣华, 沈之荃. 异戊二烯/丙烯腈嵌段共聚物的合成和性能研究. 高分子材料科学与工程, **2002**, 18(3), 57−60.

44 张一烽, 郑荣华, 沈之荃. 稀土配位催化异戊二烯与环氧氯丙烷嵌段共聚. 科学通报, **1995**, 40(9), 795−798.

45 Kularatne, R. N.; Yang, A. N.; Nguyen, H. Q.; McCandless, G. T.; Stefan, M. C. Neodymium catalyst for the polymerization of dienes and polar vinyl monomers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38(19), 1700427.

46 君轩. 反式异戊橡胶. 世界橡胶工业, **2009**, 36(3), 48−49.

47 Gromada, J.; le Pichon, L.; Mortreux, A.; Leising, F.; Carpentier, J. F. Neodymium alk(aryl)oxides-dialkylmagnesium systems for butadiene polymerization and copolymerization with styrene and glycidyl methacrylate. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683(1), 44−55.

48 Zheng, W. J.; Yan, N.; Zhu, Y. T.; Zhao, W. P.; Zhang, C. Y.; Zhang, H. X.; Bai, C. X.; Hu, Y. M.; Zhang, X. Q. Highly *trans*-1,4-stereoselective coordination chain transfer polymerization of 1,3-butadiene and copolymerization with cyclic esters by a neodymium-based catalyst system. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(33), 6088−6095.

49 Barbier-Baudry, D.; Bonnet, F.; Dormond, A.; Finot, E.; Visseaux, M. Diene/polar monomer copolymers, compatibilisers for polar/non-polar polymer blends. a controlled block copolymerisation with a single-site component samarocene initiator. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203(9), 1194−1200.

50 Wang, J. X.; Xu, S. T.; Hu, X.; Huo, Y. C.; Shi, X. C. Rare-earth metal complexes bearing pyridyl-functionalized amidinate ligands for highly trans-1,4-selective living (co)polymerization of 1,3-conjugated dienes. *Organometallics*, **2022**, 41(2), 115−123.

51 Shi, Z. H.; Guo, F.; Meng, R.; Jiang, L.; Li, Y. Stereoselective copolymerization of amino-functionalized styrene with butadiene using a half-sandwich scandium complex. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(48), 7365−7369.

52 Fu, T. T.; Jiang, L.; Sun, H. Y.; Hou, Z. M.; Guo, F. Scandium-catalyzed stereoselective block and alternating copolymerization of diphenylphosphinostyrenes and isoprene. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(23), 3498−3505.

53 Li, S. Q.; Tang, M. Z.; Huang, C.; Zhang, R.; Wu, J. R.; Ling, F. W.; Xu, Y. X.; Huang, G. S. Branching function of terminal phosphate groups of polyisoprene chain. *Polymer*, **2019**, 174, 18−24.

54 Yao, Y. F.; Zhao, Y. H.; Xie, M. J.; Yang, Y.; Wang, X.; Xu, F.; Xu, Y. X. New insights into the strengthening mechanism of nanofillers in terminally functionalized polyisoprene rubbers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 64(7), 4073−4084.

55 Wang, W. X.; Zhao, W. P.; Dong, J.; Zhang, H. Q.; Wang, F.; Liu, H.; Zhang, X. Q. Polyisoprene bearing dual functionalized mini-blocky chain-ends prepared from neodymium-mediated coordinative chain transfer polymerizations. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(5), 720−727.

56 王卫鑫, 赵文朋, 董静, 王凤, 张学全, 刘恒. 高1,4-结构的双端多羟基液体聚丁二烯橡胶的制备. 高分子学报, **2025**, 56(3), 457−464.

57 Sun, Y. F.; Zhao, Y. N.; Xu, S. L.; Yu, Y.; Fang, L.; Na, L. H.; Yang, Q.; Wang, F.; Liu, H.; Zhang, C. Y.; Zhang, X. Q. Synthesis and characterization of α-end functionalized 3,4-polyisoprene using $Fe(acac)_3$/IITP/$AliBu_3$ catalyst. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(8), 1367−1374.

58 黄贵秋. 稀土催化丁二烯聚合过程中的末端改性. 精细石油化工, **2012**, 29(6), 21−24.

59 崔小明. 稀土催化丁二烯聚合过程中的末端改性. 橡胶科技, **2013**, 11(12), 57.

60 Hattori, I.; Sakakibara, M.; Tsutsumi, F.; Yoshizawa, M. Preparation of conjugated diene polymers modified with an organo- tin or germanium halide. US Patent, US5064910. **1991-11-12**.

61 Hattori, I.; Sakakibara, M.; Tsutsumi, F.; Yoshizawa, M. Modified conjugated diene polymer and process for production thereof. European Patent, EP0267675A2. **1988-05-18**.

62 Sone, T.; Nonaka, K.; Hattori, I.; Takashima, A Method for producing conjugated diene polymers. European Patent, EP0863165A1. **1998-09-09**.

63 Andreussi, P.; Bianchi, R.; Bruzzone, M. Method for preparing polybutadiene endowed with improved processability characteristics. European Patent, EP0386808A1. **1990-09-1**2.

64 Hattori, I.; Tsutsumi, F.; Sakakibara, M.; Makino, K. Modification of neodymium high *cis*-1,4 polybutadiene with tin compounds. *J. Elastomers Plast.*, **1991**, 23(2), 135−151.

65 Sone, T.; Hattori, I.; Yamazaki, D.; Nonaka, K. Method for producing conjugated diene polymers with narrow molecular weight distribution and polymer produced thereby. European Patent, EP1099710B1. **2005-01-19**.

66 Ozawa, Y.; Miller, H. J.; Masaki, K.; Fujimaki, T.; Sone, T.; Hattori, I.; Morita, K. Modified polymers prepared with lanthanide- based catalysts. WO01/34658. **2001-05-17**.

67 Hattori, I.; Yasuda, K.; Sakakibara, M.; Makino, K. Chemical modification of neodymium high *cis*-1,4 polybutadiene with styreneoxide. *Polym. Adv. Technol.*, **1993**, 4(7), 450−456.

68 Tanaka, R.; Sone, T.; Tadaki, T. Modified conjugated diene polymer and process for producing the same. US Patent, US2005009979A1. **2005-01-13**.

69 Dong, K. X.; Zhang, J. Y.; He, A. H. Synthesis of amine-capped trans-1,4-polyisoprene. *Polymer*, **2021**, 235, 124231.

70 Kwag, G.; Kim, A.; Lee, S. Method of preparation of siloxane- functionalized high 1,4-cis polybutadiene. US Patent, US20020137843A1. **2002-09-26**.

71 Fujimaki, T.; Ito, K. Modified conjugated diene copolymer, process for producing the same, and composition thereof. European Patent, EP0713885A1. **1996-05-29**.

72 Morita, K.; Iwata, T. Modified conjugated diene polymer and process for producing the same. Japanese Patent, JP2001098015A. **2001-04-10**.

73 Ozawa, Y.; Miller, H. J.; Masaki, K.; Morita, K.; Fujimaki, T.; Omura, T.; Sone, T.; Hattori, I. Modified polymers prepared with lanthanide-based catalysts. WO2002038615A1. **2002-05-16**.

74 Georges, S.; Hashmi, O. H.; Bria, M.; Zinck, P.; Champouret, Y.; Visseaux, M. Efficient one-pot synthesis of end-functionalized *trans*-stereoregular polydiene macromonomers. *Macromolecules*, **2019**, 52(3), 1210−1219.

75 张荣, 唐茂株, 李世其, 徐云祥, 黄光速. 端基寡肽对不同分子量聚异戊二烯性能的影响. 合成橡胶工业, **2018**, 41(4), 266−270.

76 曾建, 李世其, 黄光速, 徐云祥. 端基四肽聚异戊二烯的合成表征及流变性能. 高分子材料科学与工程, **2017**, 33(7), 1−5.

77 Luo, S.; Yan, Y. Y.; Poulton, J. T.; Suzuki, E. Preparation of functionalized diene polymers using rare earth catalyst systems. US Patent, US20080146745A1. **2008-06-19**.

78 Ozawa, Y.; Miller, H. J.; Masaki, K. Modified polymers prepared with lanthanide-based catalysts. WO0134659A1. **2001-05-17**.

79 Tanaka, R.; Kuwabara, Y.; Nakayama, Y.; Shiono, T. Synthesis of chain-end functional polydienes using diene comonomer bearing boronic acid masked with diaminonaphthalene. *Molecules*, **2022**, 27(24), 9007.

80 Zheng, Y. Y.; Zhu, H.; Huang, X. C.; Wu, Y. X. Amphiphilic silicon hydroxyl-functionalized *cis*-polybutadiene: synthesis, characterization, and properties. *Macromolecules*, **2021**, 54(5), 2427−2438.

81 Göttker-Schnetmann, I.; Kenyon, P.; Mecking, S. Coordinative chain transfer polymerization of butadiene with functionalized aluminum reagents. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(49), 17777−17781.

82 Zhang, X. H.; Dong, J.; Wang, F.; Zhang, X. Q.; Liu, H. *In situ* efficient end functionalization of polyisoprene by epoxide compounds *via* neodymium-mediated coordinative chain transfer polymerization. *Polymers*, **2024**, 16(18), 2672.

83 张秀慧, 董静, 王凤, 刘恒, 张学全. 用配位可逆链转移体系原位制备末端官能化聚二烯烃橡胶. 合成橡胶工业, **2024**, 47(4), 347.

84 张秀慧, 董静, 李伟天, 李旭, 王凤, 刘恒, 张学全. 高分子量端酰胺官能化顺丁橡胶的合成与性能研究. 高分子学报, **2025**, 56(9), 1633−1643.

85 Wu, Y.; Nan, T. H.; Ji, X. L.; Liu, B.; Cui, D. M. A facile approach to produce star polymers based on coordination polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(29), e202205894.

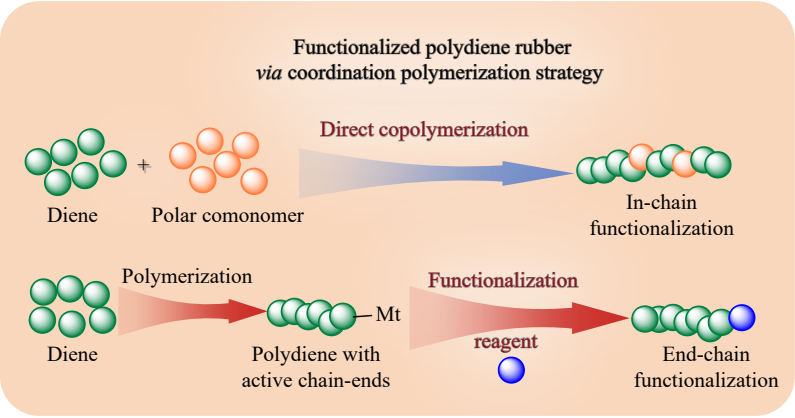
86 Luo, S. F.; Dong, K. X.; Wang, S.; He, A. H. Synergistic enhancement of magic triangle properties of PC tread stocks modified by amine-capped *trans*-1,4-poly(butadiene-co-isoprene). *Compos. Sci. Technol.*, **2024**, 258, 110899.
87 王凤, 张贺新, 白晨曦, 张学全. 双烯烃配位链转移聚合研究进展. 高分子通报, **2014**, (5), 57−64.
88 Wang, F.; Liu, H.; Hu, Y. M.; Zhang, X. Q. Lanthanide complexes mediated coordinative chain transfer polymerization of conjugated dienes. *Sci. China Technol. Sci.*, **2018**, 61(9), 1286−1294.
89 Zhang, H. D.; Zhang, X. H.; Zheng, H.; Wang, F.; Wei, X. D.; Zhang, X. Q.; Liu, H. Synthesis of *α*,*ω*-end hetero-functionalized polyisoprene *via* neodymium-mediated coordinative chain transfer polymerization. *Polym. Chem.*, **2025**, 16(14), 1556−1567.
90 Zheng, H.; Zhang, H. D.; Zhao, W. P.; Wang, F.; Zhang, X. Q.; Liu, H. Controllable preparation of hydroxyl-terminated liquid polydiene rubber featuring high 1,4-content by neodymium-mediated coordinative chain transfer polymerizations strategy. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(41), e57602.
91 Liu, P. B.; Yang, X.; Li, H.; Zhang, S. B.; Hu, Y. M.; Zhou, G. Y.; Hadjichristidis, N. Synthesis of *α*,*ω*-end functionalized polydienes: allylic-bearing heteroleptic aluminums for selective alkylation and transalkylation in coordinative chain transfer polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(5), e202317494.

Review

Functionalization of Polydienes by Coordination Polymerization

Jin-liang Liu, Feng Wang*, Heng Liu, Xue-quan Zhang*
(*Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266000*)

Abstract Polydiene rubbers are widely used in complex multicomponent systems. The backbone of polydienes is mainly composed of carbon and hydrogen atoms, resulting in their inherently low polarity, leading to their poor compatibility with various polar fillers, additives, and other components, which consequently limits their overall performance and broader applications. Introducing heteroatom-containing functional groups into the polymer chains can significantly enhance the interfacial interactions and compatibility with polar components, while preserving their excellent elasticity. Therefore, functionalization has recently emerged as an important strategy for improving the comprehensive performance of polydiene rubbers and expanding their potential applications. Coordination polymerization enables precise control over the chain microstructure and stereoregularity of polydiene rubbers and has become a key strategy for preparing highly regular rubber materials. This method has also been widely applied in the industrial production of synthetic rubbers. However, the preparation of functionalized polydiene rubbers *via* coordination polymerization remains highly challenging because the



* Corresponding authors: Feng Wang, E-mail: fengwang@qust.edu.cn
Xue-quan Zhang, E-mail: xqzhang@qust.edu.cn

heteroatoms in polar functional groups often poison the catalytically active centers. To address these challenges, this review systematically summarizes recent advances in the synthesis of functionalized polydiene rubbers *via* coordination-polymerization strategies. Two main approaches are highlighted: (1) direct copolymerization of conjugated dienes with polar functional comonomers to achieve in-chain functionalization during polymerization, and (2) chain-end functionalization, in which the active chain ends generated during polymerization react with specific small-molecule reagents to introduce functional groups at the chain termini. For the latter, four different methods, including nucleophilic addition, nucleophilic substitution, metal methathesis, and functionalized co-catalyst activation, were employed to incorporate functional groups into the α-end, ω-end, and both α- and ω-ends. In addition, the characteristics of different catalytic systems in regulating polymerization behavior and facilitating functional group incorporation are discussed, with the aim of providing useful insights and theoretical guidance for future developments in this field.

Keywords Synthetic rubber; Functionalization; Coordination polymerization; Polydiene