

支化烯烃聚合物及其制备方法和应用

技术领域

5 本发明属于聚烯烃材料技术领域，更具体地，涉及一种支化烯烃聚合物及其制备方法和应用。

背景技术

烯烃树脂与其它树脂材料相比具有优良的环境协调性，在发达国家汽车行业中被用作重点推广的材料。工业化的聚乙烯催化剂有 Ziegler-Natta 型催化剂（DE Pat 889229 (1953); IT Pat 545332 (1956) 和 IT Pat 536899 (1955); Chem. Rev., 2000, 100, 1169 及该特辑相关文献），Phillips 型催化剂（Belg. Pat. 530617 (1955); Chem. Rev. 1996, 96, 3327）和茂金属型催化剂（W. Kaminsky, Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization, Berlin: Springer, 1999），以及近年来快速发展的后过渡金属配合物高效乙烯齐聚和聚合催化剂。例如 1995 年，Brookhart 等报道了一类 α -二亚胺 Ni(II) 的配合物，可以高活性的催化乙烯聚合。

CN11148641 公开了聚烯烃弹性体，其由单活性中心催化剂催化乙烯同长链 α -烯烃共聚合制得，主要为 α -己烯、 α -辛烯等长链 α -烯烃单体共聚合制备性能优异的聚烯烃弹性体。但选择性生产长链 α -烯烃技术难度较高， α -烯烃同内烯烃分离的工艺流程较长。每一代新型催化剂的出现都给烯烃聚合领域带来了巨大的发展，但是能够有效聚合的烯烃的种类可能是有限的。凡是双键不在碳链末端的烯烃称作内烯烃。内烯烃类由于它们自身存在大的空间阻力，带有大体积配体的阳离子金属中心不容易插入内烯烃的双键。因此，几乎所有的内烯烃及其衍生物均相聚合没有活性或者催化活性非常低，所以大量的内烯烃还没有被用作聚合单体。目前，仅有少量文献报道

内烯烃的聚合性能 (Polymer 2017,127,88; Organometallics 2018, 37, 1358-1367), 内烯烃同端烯烃共同作为聚合单体的聚合性能鲜有报道, 并且内烯烃共聚合活性普遍较低。。如果能催化这些内烯烃和端烯烃共同聚合得到聚合物, 不但能节省内烯烃同端烯烃的分离过程, 而且所得新的聚合物材料可能呈现出不同于目前应用的聚烯烃材料的特殊性能。

双峰聚乙烯树脂可根据不同的方法制备。双峰聚乙烯产物可通过对独立制造的不同的单峰聚烯烃产物进行物理共混而制得。然而以物理共混方式制得的双峰产物的产品均一性问题及混合后含有高含量的凝胶都较难解决。串联多个单独反应器顺序聚合制备双峰聚乙烯方法, 如果各个聚乙烯组分分子量及密度差异太大, 无法达到所期望的均匀混合, 难以充分发挥双峰聚乙烯产品的性能优势。通过双中心金属催化剂在单反应器中制备双峰聚乙烯树脂有工业化成功生产的成功产品, 但该工艺中, 催化剂的筛选及制备工艺技术难度较高。

因此, 本领域仍然存在对支化烯烃聚合物及其制备方法的未满足的需要。

发明内容

针对上述情况, 本发明的发明人经过广泛而深入的研究, 通过特定的方法制备出支化双峰烯烃聚合物。现已发现, 包含特定配合物的催化剂体系可高活性催化至少一种内烯烃和可选的乙烯、丙烯和/或更高级端烯烃共聚合制备支化双峰烯烃聚合物。同商用的双峰聚乙烯树脂制备方法相比, 本发明的方法不必将内烯烃从混合烯烃中进行分离, 不必采用多釜串联操作, 也不用采用多活性中心催化剂制备, 不仅能大幅度简化工艺流程, 降低生产成本, 而且产物性能更为优异。

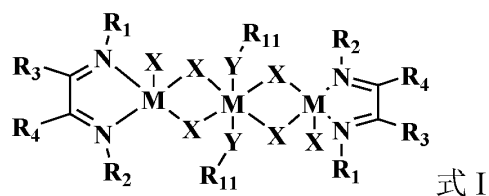
本发明的第一方面提供了一种支化烯烃聚合物, 所述支化烯烃聚合物由至少一种 C4-C20 的内烯烃单体和可选的至少一种 C2-C20 端烯烃单体聚

合得到，所述支化烯烃聚合物具有以下特征：

- (a) 分子量为 10000 至 500000g/mol，优选 20000 至 500000g/mol；
- (b) 分子量分布为 3.5-6.0，且 GPC 表征呈双峰结构；
- (c) 熔点为 0-110℃，玻璃化转变温度为-80℃至-50℃；
- (d) 每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 20 至 200 个；

所述支化烯烃聚合物包括 $R^1R^2CH(CH_2)_nCHR^3R^4$ 或者 $R^1R^2R^3C(CH_2)_nCR^4R^5R^6$ 的结构，其中 $R^1\sim R^6$ 中至少一个含有 $R^7R^8C(CH_2)_mCR^9R^{10}$ 的链段结构，其中 $R^7\sim R^{10}$ 中至少一个含有 $R^{11}CH(CH_2)_pCHR^{12}$ 或 $R^{11}CH(CH_2)_pCR^{12}R^{13}$ 的链段结构，其中 $R^{11}\sim R^{13}$ 各自独立地为氢、直链或者含支链的烃基，优选碳原子数为 4-10000 的烃基，n、m、p 分别为 1-500 的整数。

本发明的第二方面提供了上述的支化烯烃聚合物的制备方法，所述支化烯烃聚合物采用包含金属配合物的催化剂体系催化聚合得到，所述金属配合物的结构如式 I 所示：



15

式 I 中， R_1 和 R_2 各自独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C30 烃基； R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 烃基，并且相邻的 R_3 和 R_4 任选地相互连接形成环或环体系； R_{11} 独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C20 烃基；Y 独立地选自 VIA 族非金属原子；M 独立地选自 VIII 族金属；X 独立地选自卤素、含取代基或不含取代基的 C1-C10 烃基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 烃氧基。

20

本发明的第三方面提供了上述的支化烯烃聚合物或采用上述的制备方法制得的支化烯烃聚合物的应用，支化烯烃聚合物的应用包括：

(1) 用作树脂的加工助剂；

(2) 用作增塑剂；

(3) 热熔胶。

本发明的又一方面提供了支化烯烃聚合物，其具有衍生自至少一种
5 C4-C20 的内烯烃单体的单元和可选的衍生自至少一种 C2-C20 端烯烃单体的单元，所述支化烯烃聚合物具有以下特征：

(a) 分子量为 10000 至 500000g/mol；

(b) 分子量分布为 3.5-6.0，且 GPC 表征呈双峰结构；

(c) 熔点为 0-110℃，玻璃化转变温度为-80℃至-50℃；和

10 (d) 每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 20 至 200 个。

本发明的又一方面提供了包含本公开的支化烯烃聚合物的聚合物组合
物，其中所述支化烯烃聚合物被用作树脂的加工助剂或者增塑剂，和/或所
述聚合物组合物可以被用作热熔胶。

与现有技术相比，本发明的主要优点包括：

15 本发明通过单一催化剂高活性地在单一反应器中一步法直接制得窄分布、双峰聚烯烃，可大大简化聚合反应工艺，得到的支化烯烃聚合物具有一定支化度、分子量分布呈双峰结构，可用于加工助剂或增塑剂，也可直接作为塑性体材料进行使用。

本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

20

附图说明

图 1 为本发明实施例中配合物 Ni_1 的结构单元图（为使图像清晰，其中氢原子、二氯甲烷溶剂分子和对称的原子未做标记）。

图 2 为本发明实施例 6 与对比例 4 的聚合物的 GPC 谱图。

25 图 3 为本发明实施例 17 与对比例 6 的聚合物的 GPC 谱图。

图 4 为本发明实施例 6 所得聚合物的核磁谱图。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

5 根据本发明的第一方面，本发明提供了一种支化烯烃聚合物，所述支化烯烃聚合物由至少一种 C4-C20 的内烯烃单体和可选的至少一种 C2-C20 端烯烃单体聚合得到，所述支化烯烃聚合物具有以下特征：

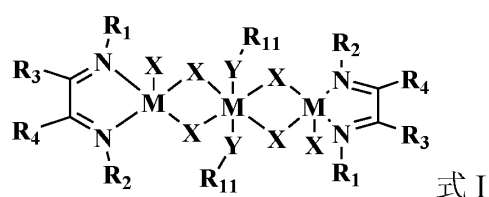
- (a) 分子量为 10000 至 500000g/mol，优选 20000 至 500000g/mol；
- (b) 分子量分布为 3.5-6.0，且 GPC 表征呈双峰结构；
- 10 (c) 熔点为 0-110℃，玻璃化转变温度为-80℃至-50℃；
- (d) 每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 20 至 200 个；

所述支化烯烃聚合物包括 $R^1R^2CH(CH_2)_nCHR^3R^4$ 或者 $R^1R^2R^3C(CH_2)_nCR^4R^5R^6$ 的结构，其中 $R^1\sim R^6$ 含有 $R^7R^8C(CH_2)_mCR^9R^{10}$ 的链段结构，其中 $R^7\sim R^{10}$ 中含有 $R^{11}CH(CH_2)_pCHR^{12}$ 或 $R^{11}CH(CH_2)_pCR^{12}R^{13}$ 的链段结构，其中 $R^{11}\sim R^{13}$ 为氢、直链或者含支链的烷基，n、m、p 分别为 1-500 的整数。

优选地，所述支化烯烃聚合物具有以下特征：每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 20-100 个，分子量为 20000 至 300000g/mol。

20 优选地，所述支化烯烃聚合物中，每 1000 个亚甲基中含有 20 至 100 个烷基支链，且每含有 50 个甲基支链，就含有 2-10 个乙基支链、1-10 个丙基支链、1-10 个丁基支链、1-10 个戊基支链和 1-20 个己基或更长的支链。

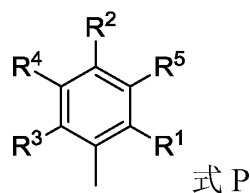
根据本发明的第二方面，本发明提供了上述的支化烯烃聚合物的制备方法，所述支化烯烃聚合物采用包含金属配合物的催化剂体系催化聚合得到，所述金属配合物的结构如式 I 所示：



式 I 中, R_1 和 R_2 各自独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C30 烷基; R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基, 并且相邻的 R_3 和 R_4 任选地相互连接形成环或环体系; R_{11} 独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基; Y 独立地选自 VIA 族非金属原子; M 独立地选自 VIII 族金属; X 独立地选自卤素、含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷氧基。

优选地, 式 I 中, R_1 、 R_2 选自含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基、含取代基或不含取代基的 C6-C20 芳基。

进一步优选地, 式 I 中, R_1 、 R_2 为式 P 所示的基团:



式 P 中, $R^1 \sim R^5$ 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 直链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C20 支链烷基、含取代基或不含取代基的 C2-C20 烯基、含取代基或不含取代基的 C2-C20 炔基、含取代基或不含取代基的 C3-C20 环烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 直链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C20 支链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C2-C20 烯氧基、含取代基或不含取代基的 C2-C20 炔氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C20 环烷氧基、含取代基或不含取代基的 C6-C20 芳基、含取代基或不含取代基的 C7-C20 芳烷基、含取代基或不含取代基的 C7-C20 烷芳基; $R^1 \sim R^5$ 任选地相互成环。

优选情况下, 式 P 中, $R^1 \sim R^5$ 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤素、

羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷基、含取代基或不含取代基的 C2-C10 烯基、含取代基或不含取代基的 C2-C10 炔基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C2-C10 烯氧基、含取代基或不含取代基的 C2-C10 炔氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷氧基、含取代基或不含取代基的 C6-C15 芳基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 芳烷基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 烷芳基。

优选地，式 I 中，M 选自镍和钯。

10 优选地，式 I 中，Y 选自 O 和 S。

优选地，式 I 中，X 选自卤素、含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷氧基，优选为卤素、含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷氧基。

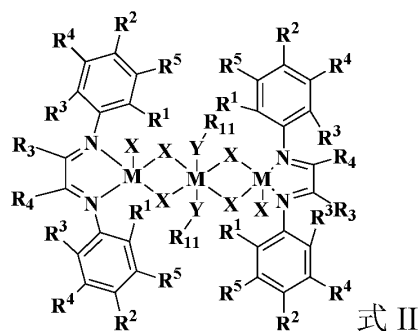
15 优选地，式 I 中，R_{II} 选自含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基，优选选自含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷基，更优选选自含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷基。

20 优选地，式 I 中，R₃ 和 R₄ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基、含取代基或不含取代基的 C2-C20 烯基、含取代基或不含取代基的 C2-C20 炔基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷氧基、含取代基或不含取代基的 C2-C20 烯氧基、含取代基或不含取代基的 C2-C20 炔氧基、含取代基或不含取代基的 C6-C20 芳基、含取代基或不含取代基的 C6-C20 芳氧基、含取代基或不含取代基的 C7-C20 芳烷基、含取代基或不含取代基的 C7-C20 芳烷氧基、含取代基或不含取代基的 C7-C20 烷芳基和含取代基或不含取代基的 C7-C20 烷芳氧基。更优选地，R₃ 和 R₄ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 支链烷基、含取代基或不含取代基的

C2-C10 烯基、含取代基或不含取代基的 C2-C10 炔基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 支链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C2-C10 烯氧基、含取代基或不含取代基的 C2-C10 炔氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷氧基、含取代基或不含取代基的 C6-C15 芳基、含取代基或不含取代基的 C6-C15 芳氧基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 芳烷基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 芳烷氧基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 烷芳基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 烷芳氧基。进一步优选地， R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基、卤代的 C1-C10 烷氧基、卤素， R_3 和 R_4 更进一步优选独立地选自氢、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、卤代的 C1-C6 烷氧基、卤素。

优选地，式 I 中，所述取代基选自卤素、羟基、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基、卤代的 C1-C10 烷氧基，优选选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、卤代的 C1-C6 烷氧基。优选地，所述 C1-C6 烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基和 3,3-二甲基丁基。优选地，所述 C1-C6 烷氧基选自甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、异己氧基和 3,3-二甲基丁氧基。优选地，所述卤素选自氟、氯、溴和碘。

根据本发明的一种实施方式，所述金属配合物的结构如式 II 所示：



式 II 中, $R^1 \sim R^5$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷氧基、含取代基或不含取代基的 C6-C15 芳基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 芳烷基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 烷芳基;

R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、卤素, 更优选独立地选自氢、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、卤素;

M 为镍;

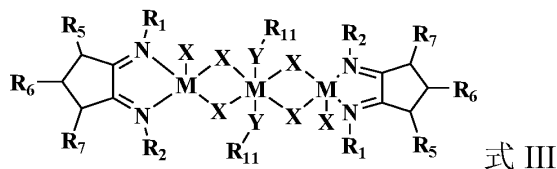
Y 为 O;

X 独立地选自氟、氯和溴;

R_{11} 独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基, 优选含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷基, 更优选含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷基;

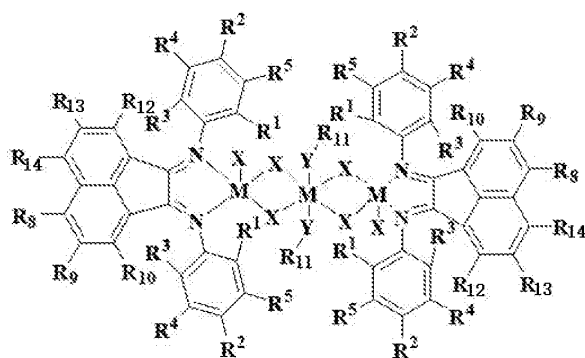
优选地, 所述取代基独立地选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、卤代的 C1-C6 烷氧基。

根据本发明的另一种实施方式, 所述金属配合物的结构如式 III 所示:



式 III 中, $R_5 \sim R_7$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基, 且 $R_5 \sim R_7$ 任选地相互连接形成环或环体系; 式 III 中的 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、Y、M、X 与式 I 中的 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、Y、M、X 定义相同。

优选地, 所述金属配合物的结构如式 IV 所示:



式 IV

式 IV 中, $R^1 \sim R^5$ 独立地选自氢、卤素、含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷氧基; $R_8 \sim R_{10}$ 、 $R_{12} \sim R_{14}$ 独立地选自氢、卤素、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基; M 是镍; Y 是 O; X 独立地选自卤素; R_{11} 独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷基。

进一步优选地, 所述金属配合物选自以下配合物中的一种或多种:

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4=R^5=R_8 \sim R_{10}=R_{12} \sim R_{14}=H$, R_{11} =甲基, M=Ni, Y=O, X=Br;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4=R^5=R_8 \sim R_{10}=R_{12} \sim R_{14}=H$, R_{11} =甲基, M=Ni, Y=O, X=Br;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1 \sim R^3$ =甲基, $R^4=R^5=R_8 \sim R_{10}=R_{12} \sim R_{14}=H$, R_{11} =甲基, M=Ni, Y=O, X=Br;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_8 \sim R_{10}=R_{12} \sim R_{14}=H$, R_{11} =甲基, M=Ni, Y=O, X=Br;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_8 \sim R_{10}=R_{12} \sim R_{14}=H$, R_{11} =甲基, M=Ni, Y=O, X=Br;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

5 式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

10 式 IV 所示配合物, 其中 R^1-R^3 =甲基, $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

15 式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20 式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 R^1-R^3 =甲基, $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

25 式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

5 式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=乙基$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$, $R_{14}=R_8=甲基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=甲基$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$,
10 $R_{14}=R_8=甲基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R\sim R^3=甲基$, $R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$, $R_{14}=R_8=甲基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

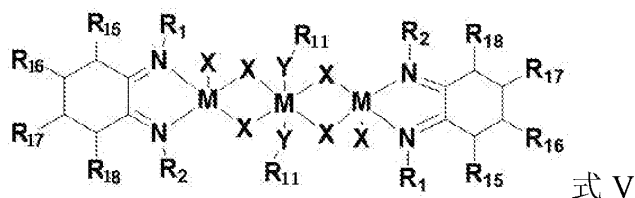
式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=甲基$, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$, $R_{14}=R_8=甲基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

15 式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$, $R_{14}=R_8=甲基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$, $R_{14}=R_8=甲基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$,
20 $R_{14}=R_8=甲基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

根据本发明的又一种实施方式, 所述金属配合物的结构如式 V 所示:

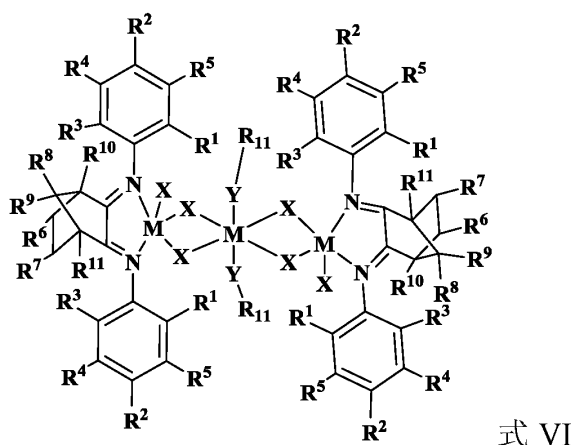


式 V 中, $R_{15}\sim R_{18}$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取

代基的 C1-C20 烷基，且 R₁₅-R₁₈ 任选地相互连接形成环或环体系；

式 V 中的 R₁、R₂、R₁₁、Y、M、X 与式 I 中的 R₁、R₂、R₁₁、Y、M、X 定义相同。

优选地，所述金属配合物的结构如式 VI 所示：



5

式 VI 中的 R¹~R¹¹ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷氧基、含取代基或不
 10 含取代基的 C3-C10 环烷氧基、含取代基或不含取代基的 C6-C15 芳基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 芳烷基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 烷芳基；式 VI 中的 R₁₁、Y、M、X 与式 I 中的 R₁₁、Y、M、X 定义相同。

进一步优选地，所述金属配合物选自以下配合物中的一种或多种：

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 R¹=R³=甲基，R²=R⁴~R⁷=R¹⁰=H，
 15 R⁸=R⁹=R¹¹=R₁₁=甲基，M=Ni，Y=O，X=Br；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 R¹=R³=乙基，R²=R⁴~R⁷=R¹⁰=H，
 R⁸=R⁹=R¹¹=R₁₁=甲基，M=Ni，Y=O，X=Br；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 R¹~R³=甲基，R⁴~R⁷=R¹⁰=H，
 R⁸=R⁹=R¹¹=R₁₁=甲基，M=Ni，Y=O，X=Br；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

5 式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$,
10 $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1\sim R^3$ =甲基, $R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

15 式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$,
20 $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

25 式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 \sim R^3 = \text{甲基}$, $R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = Br$, $R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

5 式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = F$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = Cl$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = Br$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$,
10 $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{乙基}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

15 式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 \sim R^3 = \text{甲基}$, $R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = Br$, $R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = F$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$,
20 $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

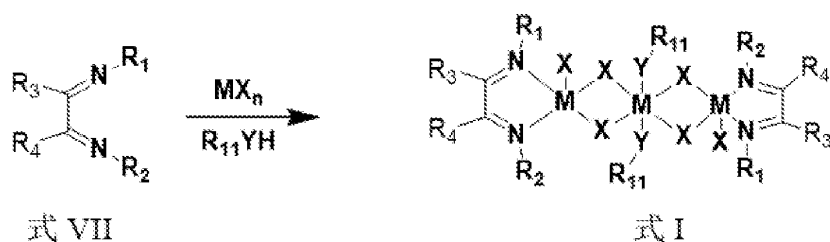
式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = Cl$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = Br$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = H$, $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = Ni$, $Y = O$, $X = Br$ 。

25 根据发明, 所述金属配合物可以采用以下方法制备得到:

使式 VII 所示的二亚胺化合物与 MX_n 和 $R_{11}YH$ 进行反应, 生成式 I 所

示的二亚胺金属配合物，



式 VII 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 与式 I 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 定义相同；

MX_n 中的 X、M 与式 I 中的 X、M 定义相同， MX_n 中的 n 为满足 M

5 价态的 X 的个数；

$R_{11}YH$ 中的 Y、 R_{11} 与式 I 中的 Y、 R_{11} 定义相同。

上述方法中的反应在有机溶剂中进行，优选所述有机溶剂为卤代烷烃，更优选所述有机溶剂独立地选自二氯甲烷、三氯甲烷和 1,2-二氯乙烷中的一种或多种。反应在 15-40℃ 的温度下进行。

10 本发明中，所述 MX_n 的实例包括卤化镍，例如溴化镍和氯化镍，1,2-二甲氧基乙烷卤化镍，例如 1,2-二甲氧基乙烷溴化镍和 1,2-二甲氧基乙烷氯化镍。

根据本发明，所述催化剂体系还包括助催化剂，所述助催化剂为促进催化烯烃聚合反应的试剂，所述助催化剂可以选自有机铝化合物和/或有

15 机硼化合物。

本发明中，所述有机铝化合物选自烷基铝氧烷、烷基铝和烷基铝卤化物中的至少一种。烷基铝或烷基铝卤化物的通式可以表示为 $AlR_nX^{1}_{3-n}$ ，其中，R 为 H、C1-C20 的烃基或 C1-C20 烃氧基，优选为 C1-C20 烷基、C1-C20 烷氧基、C7-C20 芳烷基或 C6-C20 芳基； X^1 为卤素，优选为氯或溴； $0 < n \leq 3$ 。

20 根据本发明，所述有机铝化合物的具体实例包括但不限于：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、倍半甲基

氯化铝、二氯乙基铝、甲基铝氧烷(MAO)和改性甲基铝氧烷(MMAO)。

本发明中,所述有机硼化合物选自芳烃基硼和/或硼酸盐。所述芳烃基硼优选为取代或未取代的苯基硼,更优选为三(五氟苯基)硼。所述硼酸盐优选为 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和/或四(五氟苯基)硼酸三苯甲基盐。

根据本发明,当所述助催化剂为有机铝化合物时,所述助催化剂中铝与所述主催化剂中 M 的摩尔比为 $(10-10^7):1$,例如,10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1、2000:1、3000:1、5000:1、10000:1、100000:1、1000000:1、10000000:1 以及它们之间的任意值,优选为 $(10-100000):1$,更优选为 $(100-10000):1$ 。

当所述助催化剂为有机硼化合物和有机铝化合物时,所述助催化剂中硼与所述主催化剂中 M 的摩尔比为 $(0.1-1000):1$,例如,0.1:1、0.2:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、5:1、8:1、10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1 以及它们之间的任意值,优选为 $(0.1-500):1$ 。有机铝与所述主催化剂中 M 的摩尔比为 $(10-10^5):1$,例如,10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、400:1、500:1、600:1、700:1、800:1、1000:1、2000:1、3000:1、5000:1、10000:1、100000:1 以及它们之间的任意值,优选为 $(10-5000):1$,更优选为 $(10-1000):1$ 。

本申请中不同通式或结构式中使用的符号如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、X、M、Y 等,若无特别说明,则在各通式或结构式中具有相同定义。

本发明中,C1-C20 烷基是指 C1-C20 的直链烷基或 C3-C20 的支链烷基,包括但不限于:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基和正癸基。

C3-C20 环烷基的实例包括但不限于:环丙基、环戊基、环己基、4-甲

基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基和 4-正丁基环己基。

C6-C20 芳基的实例包括但不限于：苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、二甲基苯基、乙烯基苯基。

5 C2-C20 烯基是指 C2-C20 的直链烯基或 C3-C20 的支链烯基，包括但不限于：乙烯基、烯丙基、丁烯基。

C7-C20 芳烷基的实例包括但不限于：苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基异丙基、苯基正丁基和苯基叔丁基。

C7-C20 烷芳基的实例包括但不限于：甲苯基、乙苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基和叔丁基苯基。

10 本发明中，烯烃聚合时，烯烃与二亚胺金属配合物和助催化剂可以在惰性溶剂中反应，也可以直接在烯烃中进行本体聚合。反应的时间可以为 0.5-72 小时，反应温度可以为-50 至 200℃，优选为 30-100℃。

15 所述惰性溶剂可以为烷烃、芳香烃和卤代烃，烷烃优选为 C5-C20 的饱和烃，例如己烷、庚烷；卤代烃可以为二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷；芳香烃可以为甲苯、二甲苯。

20 本发明中使用的术语“内烯烃”是指双键不在端位上的烯烃。可用于本发明的内烯烃原料可以是相同碳数的多种异构体的混合物或单一一种内烯烃。例如，内丁烯可以为顺 2-C4 烯烃或反 2-C4 烯烃，也可以为顺 2-C4 烯烃和反 2-C4 烯烃的混合物。可用于本发明的内烯烃原料也可以是不同碳数的内烯烃的混合物。

本发明中使用的术语“端烯烃”（也称为 α -烯烃）是指双键在端位上的烯烃，例如 1-丁烯。

25 根据本发明的第三方面，本发明提供了上述的支化烯烃聚合物或采用上述的制备方法制得的支化烯烃聚合物的应用，支化烯烃聚合物的应用包括：

（1）用作树脂的加工助剂；

(2) 用作增塑剂;

(3) 热熔胶。

本发明的支化烯烃聚合物的一个显著特征是双峰聚合物分子量分布较窄, 为 3.5-6.0 之间, 但从 GPC 谱图可以看出, 所得聚合物为双峰支化聚烯烃。该特征使得本发明支化烯烃聚合物在微观上不同于一般的线性聚合物, 更适用于用作树脂的加工助剂; 用作增塑剂; 或热熔胶, 也可直接作为塑性体材料进行使用。

下面结合实施例, 进一步说明本发明。但不受这些实施例的限制。

在以下实施例和对比例中使用的分析表征仪器如下:

1、核磁共振仪: Bruker DMX 300 (300 MHz), 以四甲基硅(TMS)为内标。

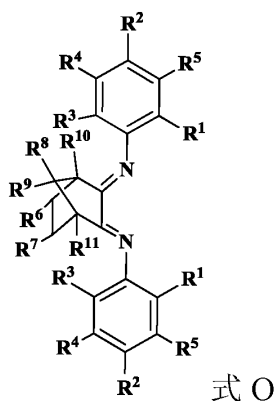
2、聚合物的分子量及分子量分布 PDI ($PDI = M_w/M_n$): 采用 PL-GPC220 色谱仪, 以三氯苯为溶剂, 在 150℃下测定 (其中, 标样: PS, 流速: 1.0 mL/min, 色谱柱: 3×PLgel 10um M1×ED-B 300×7.5nm)。

3、配合物结构分析: 单晶测试分析, 采用 Rigaku RAXIS Rapid IP 衍射仪。

4、活性测量方法: 聚合物重量 (g) / 镍 (mol) × 2。

5、聚合物的链结构分析: 采用 1H NMR、 ^{13}C NMR 谱测定, 在 400MHz Bruker Avance 400 核磁共振波谱仪上, 利用 10mm PASEX 13 探针, 在 150℃下以 1,2,4-三氯苯溶解聚合物样品, 分析测试得到。

6、聚合物的熔点采用示差扫描量热法 (DSC) 测试: 将 10mg 样品置于坩埚中, 在 Pekin Elmer DSC 8500 差示扫描量热仪上测定。在氮气氛围下, 以 10℃/min 的升温速度从 -100℃升温到 180℃, 保温 1min, 以 10℃/min 降至 -100℃, 保温 3min, 然后以 10℃/min 升至 180℃, 记录第二次升温扫描数据。



实施例 1

制备配合物 Ni₁ (式 VI 中, R¹、R³ 为乙基, R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹、R¹¹ 为甲基, R₁₁ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br):

配体 L₁ (式 O 中, R¹、R³ 为乙基, R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹、R¹¹ 为甲基);

在氮气保护下, 2,6-二乙基苯胺 (2.0mL, 12mmol) 溶于 20mL 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12mL (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入樟脑醌 (0.831g, 5mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取、采用无水硫酸镁干燥, 柱层析得黄色配体 L₁, 产率为 69.2 %。¹H-NMR (CDCl₃): δ6.94-6.92 (m, 6H, C_{Ar}-CH₃), 2.56-2.51 (m, 4H, C_{Ar}-CH₃), 2.36-2.31 (m, 4H, C_{Ar}-CH₃), 1.82-1.78 (m, 4H, CH₂), 1.54 (m, 1H), 1.24-1.18 (m, 12H), 1.09 (s, 3H, CH₃), 0.94 (m, 6H, CH₃)。

将含有 0.277g (0.9mmol) (DME)NiBr₂ (其中 DME 表示乙二醇二甲醚) 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.258g (0.6mmol) 配体 L₁ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni₁。产率: 78.2 %。元素分析 (C₆₄H₉₀Br₆N₄Ni₃O₂): C, 47.96; H, 5.66; N, 3.50; 实验值(%): C, 47.48; H, 6.00;

N, 3.26。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 400mL 的己烷, 100mL 2-辛烯, 再加入 5.0mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.0mg (2.5μmol) 配合物 Ni₁, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

实施例 2

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 440mL 的己烷, 80mL 2-辛烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0μmol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5μmol) 配合物 Ni₁, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

实施例 3

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 380mL 的己烷, 120mL 2-辛烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0μmol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5μmol) 配合物 Ni₁, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

实施例 4

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 320mL 的己烷, 130mL 2-辛烯, 130mL 1-十六烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0μmol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5μmol) 配合物 Ni₁, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。聚合物中每 1000 个 C 原子含有 64.8 个甲基支链, 4.4 个乙基支链, 2.6 个丙基支链, 2.2 个丁基支链, 1.6 个戊基支链, 13.8 个六个或六个碳以上的支链基团。

10

对比例 1

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500mL 的己烷, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0μmol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5μmol) 配合物 Ni₁, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

15

对比例 2

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 320mL 的己烷, 180mL 1-辛烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8 mg (25.0μmol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5 μmol)配合物 Ni₁, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

20

25

实施例 5

制备配合物 Ni_2 (式 VI 中, R^1 、 R^3 为氟, R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 为氢, R^8 、 R^9 、 R^{11} 为甲基, R_{11} 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br):

5 配体 L_2 (式 O 中, R^1 、 R^3 为氟, R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 为氢, R^8 、 R^9 、 R^{11} 为甲基);

在氮气保护下, 2,6-二氟苯胺 (1.3mL, 12mmol) 溶于 20mL 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12mL (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入樟脑醌 (0.831g, 5mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L_2 , 产率: 50.3%。
10 1H NMR ($CDCl_3$): δ [an isomer ratio of 1.2:1]: major isomer: 6.83-6.74 (m, 6H, $C_{Ar}-CH_3$), 1.93-1.90 (m, 4H, CH_2), 1.55 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH_3), 1.06 (s, 6H, CH_3), Minor isomer: 6.91-6.84 (m, 6H, $C_{Ar}-CH_3$), 1.96-1.94 (m, 4H, CH_2), 1.55 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH_3), 1.02 (s, 6H, CH_3)。

将含有 0.277g (0.9mmol) (DME) $NiBr_2$ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.233g (0.6mmol) 配体 L_2 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni_2 。产率为 74.3 %。元素分析($C_{48}H_{50}Br_6F_8N_4Ni_3O_2$): C, 37.87; H, 3.31; N, 3.68; 实验值(%): C, 37.78; H, 3.62; N, 3.28。
15

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。注入 400mL 的己烷, 100mL 2-辛烯, 再加入 5.0mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 加入 3.8mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_2 。在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。
20

实施例 6

制备配合物 Ni_3 (式 VI 中, R^1 、 R^2 、 R^3 为甲基, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10}

为氢, R⁸、R⁹、R¹¹为甲基, R₁₁为乙基, M为镍, Y为O, X为Br):

配体 L₃ (式 O 中, R¹、R²、R³为甲基, R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰为氢, R⁸、R⁹、R¹¹为甲基);

在氮气保护下, 2,4,6-三甲基苯胺 (1.7mL, 12mmol) 溶于 20mL 甲苯
5 中, 常温滴入三甲基铝 12mL (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降
温至室温, 加入樟脑醌 (0.831g, 5mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经
氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L₃, 产率:
62.5%。¹HNMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) [an isomer ratio of 1.2:1]: major
isomer: 6.72 (s, 4H, Ar-H), 2.26-2.13 (m, 12H, C_{Ar}-CH₃), 1.87 (s, 6H, C_{Ar}-CH₃),
10 1.79 (m, 4H, CH₂), 1.42 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.07 (s, 6H, CH₃)。Minor
isomer: 6.67 (s, 4H, Ar-H), 2.09-2.01 (m, 12H, C_{Ar}-CH₃), 1.85 (s, 6H, C_{Ar}-CH₃),
1.79 (m, 4H, CH₂), 1.40 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 0.94 (s, 6H, CH₃)。

将含有 0.277g (0.9mmol) (DME)NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加
到含有 0.240g (0.6mmol) 配体 L₃ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜
15 色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6h, 加入无水乙醚沉
淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状
固体 Ni₃。产率为 78.6 %。元素分析(C₆₀H₈₂Br₆N₄Ni₃O₂): C, 46.59; H, 5.34; N,
3.62; 实验值(%): C, 46.24; H, 5.67; N, 3.21。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空
20 并用 N₂ 气置换 3 次。注入 440mL 的己烷, 60mL 2-辛烯, 再加入 1.0mL
(1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷,
20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 3.9mg (2.5
 μ mol) 配合物 Ni₃。在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。
用 5wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。所得聚
25 合物的玻璃化转变温度为-65.8℃。由所得聚合物碳谱可见, 聚合物中每 1000
个 C 原子含有 60 个甲基支链, 4.8 个乙基支链, 3.0 个丙基支链, 2.9 个丁

基支链，3.5 个戊基支链，7.9 个六个或六个碳以上的支链基团。

实施例 7

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
并用 N₂ 气置换 3 次。注入 440mL 的己烷，30mL 2-辛烯，30mL 1-十六烯烃，
再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol) 三(五
氟苯基)硼烷，20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，加
入 3.9mg (2.5μmol) 配合物 Ni₃，在 60℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧
烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，结果
如表 1 所示。

实施例 8

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
并用 N₂ 气置换 3 次。注入 380mL 的己烷，60mL 2-辛烯，60mL 1-十六烯烃，
再加入 1.0 mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol) 三(五
氟苯基)硼烷，20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，加
入 3.9mg (2.5μmol) 配合物 Ni₃，在 60℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧
烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，结果
如表 1 所示。聚合物中每 1000 个 C 原子含有 54.3 个甲基支链，5.4 个乙基
支链，3.8 个丙基支链，3.5 个丁基支链，3.2 个戊基支链，11.2 个六个或六
个碳以上的支链基团。

实施例 9

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
并用 N₂ 气置换 3 次。注入 320mL 的己烷，90mL 2-辛烯，90mL 1-十六烯烃，
再加入 1.0 mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol) 三(五

氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 3.9mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₃, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

5

实施例 10

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 320mL 的己烷, 90mL 2-辛烯, 90mL 1-十六烯烃, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 3.9mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₃, 在 80℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。所得聚合物的熔点为 0.28℃, 玻璃化转变温度为-55.63℃。

15

对比例 3

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500mL 的己烷, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 3.9mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₃, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

20

对比例 4

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 320mL 的己烷, 180mL 1-辛烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷,

25

20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 3.9mg (2.5 μ mol)配合物 Ni₃, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

5 实施例 11

制备配合物 Ni₄ (式 VI 中, R¹、R³ 为甲基, R² 为溴, R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹、R¹¹ 为甲基, R₁₁ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br):

配体 L₄ (式 O 中, R¹、R³ 为甲基, R² 为溴, R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹、R¹¹ 为甲基);

10 在氮气保护下, 2,6-二甲基-4-溴-苯胺 (2.45g, 12mmol) 溶于 20mL 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12mL (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入樟脑酮 (0.831g, 5mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L₄, 产率: 60.7%。¹HNMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) [an isomer ratio of 1.1:1]: major isomer: 7.05 (s, 4H, Ar-H), 2.18 (m, 12H, C_{Ar}-CH₃), 1.85 (m, 4H, CH₂), 1.37 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.06 (s, 6H, CH₃). Minor isomer: 7.02 (s, 4H, Ar-H), 2.04 (m, 12H, C_{Ar}-CH₃), 1.85 (m, 4H, CH₂), 1.37 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 0.96 (s, 6H, CH₃)。

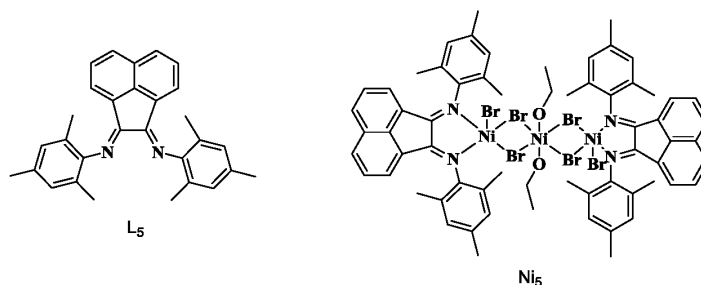
20 将含有 0.278g (0.9mmol) (DME)NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.477g (0.9mmol) 配体 L₄ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni₄。产率为 74.1 %。元素分析(C₅₆H₇₀Br₁₀N₄Ni₃O₂): C, 37.24; H, 3.91; N, 3.10; 实验值(%): C, 37.38; H, 4.30; N, 3.03。

25 将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 400mL 的己烷, 50mL 2-辛烯, 50mL 1-十六烯,

再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.5mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₄。在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

实施例 12

制备配合物 Ni₅ (式 IV 中, R¹、R²、R³ 为甲基, R⁴、R⁵、R₈~R₁₀、R₁₂~R₁₄ 为氢, R₁₁ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br):



将含有 0.277g (0.9mmol) (DME)NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.249g (0.6mmol) 配体 L₅ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni₅。产率为 84.3%。元素分析(C₆₄H₆₆Br₆N₄Ni₃O₂): C, 48.69; H, 4.21; N, 3.55; 实验值(%): C, 48.54; H, 4.47; N, 3.21。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 420mL 的己烷, 80mL 2-辛烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₅, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1

所示。

实施例 13

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
5 并用 N₂ 气置换 3 次。注入 380mL 的己烷，120mL 2-辛烯，再加入 1.0mL
(1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol) 三(五氟苯基)硼烷，
20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，加入 4.0mg
(2.5μmol) 配合物 Ni₅，在 60℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反
10 应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，结果如表 1
所示。聚合物中每 1000 个 C 原子含有 71.8 个甲基支链，6.4 个乙基支链，
4.2 个丙基支链，3.3 个丁基支链，2.7 个戊基支链，9.0 个六个或六个碳以
上的支链基团。

实施例 14

15 将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
并用 N₂ 气置换 3 次。注入 420mL 的己烷，40mL 2-辛烯，40mL 1-十烯，再
加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol) 三(五氟
苯基)硼烷，20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，加入
4.0mg (2.5μmol) 配合物 Ni₅，在 60℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅
20 拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，结果如表
1 所示。

实施例 15

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
25 并用 N₂ 气置换 3 次。注入 380mL 的己烷，60mL 2-辛烯，60mL 1-十烯，再
加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol) 三(五氟

苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₅, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

5

实施例 16

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 420mL 的己烷, 40mL 2-辛烯, 40mL 1-十六烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五
10 氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5 μ mol)配合物 Ni₅, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。所得聚合物的熔点为 94.9℃。

15

实施例 17

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 380mL 的己烷, 60mL 2-辛烯, 60mL 1-十六烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五
20 氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₅, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。所得聚合物的熔点为 89.7℃。

对比例 5

25

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500mL 的己烷, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶

液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₅, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

5

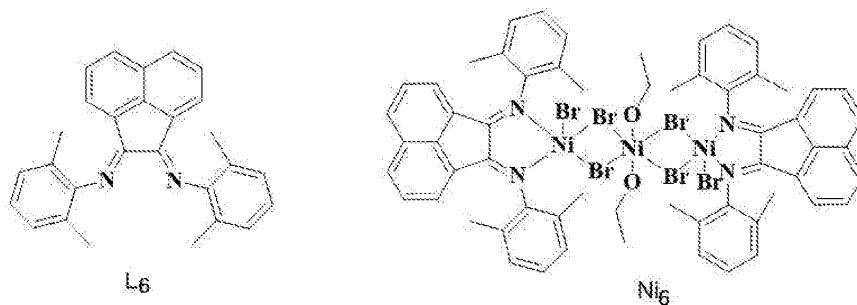
对比例 6

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 380mL 的己烷, 120mL 1-辛烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 加入 4.0mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₅, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

15

实施例 18

制备配合物 Ni₆ (式 IV 中, R¹、R³ 为甲基, R²、R⁴、R⁵、R₈~R₁₀、R₁₂~R₁₄ 为氢, R₁₁ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br):



20

将含有 0.277g (0.9mmol) (DME)NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.233g (0.6mmol) 配体 L₆ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状

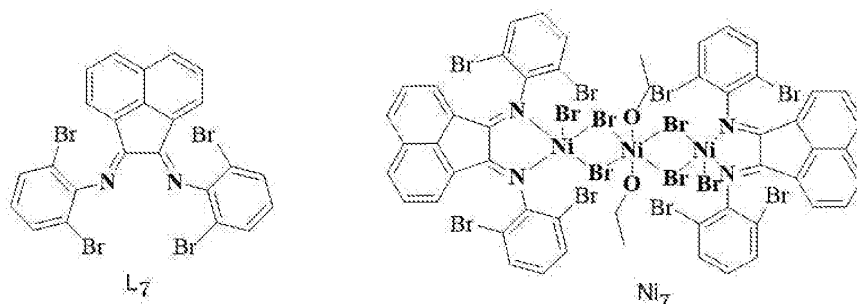
固体 Ni_6 。产率：78.2 %。元素分析($\text{C}_{60}\text{H}_{58}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 47.33; H, 3.84; N, 3.68; 实验值(%): C, 47.38; H, 4.00; N, 3.46。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合体系注入 380mL 的己烷, 60mL 2-辛烯, 60mL 1-十六烯, 再加入 1.0 mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μmol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 同时加入 3.8mg (2.5 μmol) 配合物 Ni_2 , 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。结果如表 1 所示。

10

实施例 19

制备配合物 Ni_7 (式 III 中, R^1 、 R^3 为溴, R^2 、 R^4 、 R^5 、 $\text{R}_8\sim\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{12}\sim\text{R}_{14}$ 为氢, R_{11} 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br):



将含有 0.277g (0.9mmol) (DME) NiBr_2 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.389g (0.6mmol) 配体 L_7 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni_7 。产率为 74.1%。元素分析($\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{Br}_{14}\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 30.59; H, 1.68; N, 2.74; 实验值(%): C, 30.72; H, 1.97; N, 2.48。

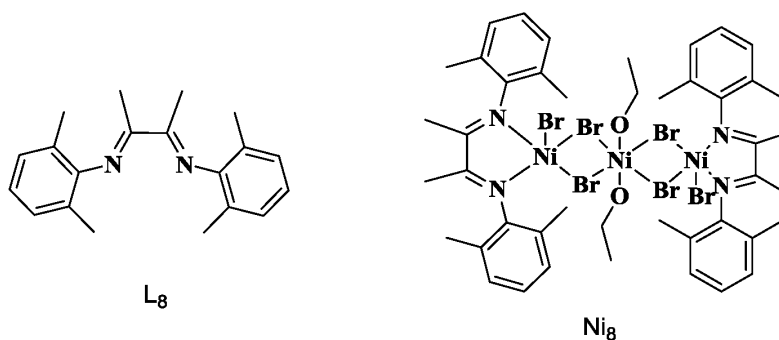
20

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。注入 380mL 的己烷, 60mL 2-辛烯, 60mL 1-十六烯,

再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 同时加入 5.1mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₇, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 1 所示。

实施例 20

制备配合物 Ni₈ (式 II 中, R¹、R³、R₃、R₄ 为甲基, R²、R⁴、R⁵ 为氢, R₁₁ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br):



10

将含有 0.277g (0.9mmol) (DME)NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.175g (0.6mmol) 配体 L₈ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中, 室温下搅拌 6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni₈。产率: 70.2 %。元素分析(C₄₄H₅₈Br₆N₄Ni₃O₂): C, 39.72; H, 4.39; N, 4.21; 实验值(%): C, 39.38; H, 4.60; N, 3.96。

15

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 380mL 的己烷, 120mL 2-辛烯, 再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝, 12.8mg (25.0 μ mol) 三(五氟苯基)硼烷, 20.0mg (25.0 μ mol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 同时加入 3.3mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₈, 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。结果

20

如表 1 所示。

实施例 21

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 380mL 的己烷，60mL 2-辛烯，60mL
1-癸烯，再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol)
三(五氟苯基)硼烷，20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸
盐，同时加入 3.3mg (2.5μmol) 配合物 Ni₈，在 60℃下，保持 10atm 的乙
烯压力，剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚
合物，结果如表 1 所示。

实施例 22

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 380mL 的己烷，60mL 2-辛烯，60mL
1-十六烯，再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol)
三(五氟苯基)硼烷，20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸
盐，同时加入 3.3mg (2.5μmol) 配合物 Ni₈，在 60℃下，保持 10atm 的乙
烯压力，剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚
合物，结果如表 1 所示。

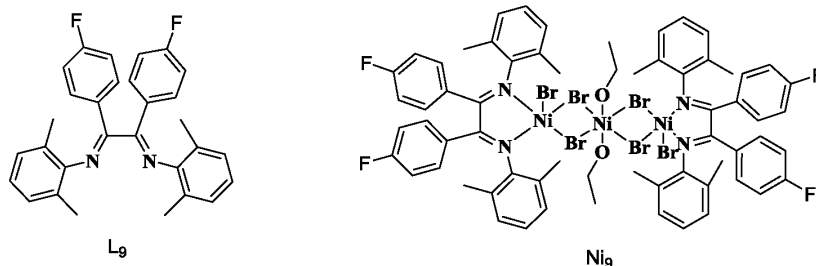
对比例 7

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 2h，趁热抽真空
并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 380mL 的己烷，120mL 1-辛烯，再加
入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol) 三(五氟苯
基)硼烷，20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，同时加
入 3.3mg (2.5μmol) 配合物 Ni₈，在 60℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧

烈搅拌反应 30min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，结果如表 1 所示。

实施例 23

制备配合物 Ni₉ (式 II 中, R¹、R³ 为甲基, R²、R⁴、R⁵ 为氢, R₃、R₄ 为对氟苯基, R₁₁ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br):



将含有 0.277g (0.9mmol) (DME)NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.272g (0.6mmol) 配体 L₉ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色，并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6h，加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼，用无水乙醚洗涤滤饼，真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni₉。产率为 74.1 %。元素分析(C₆₄H₆₂Br₆F₄N₄Ni₃O₂): C, 46.57; H, 3.79; N, 3.39; 实验值(%): C, 46.72; H, 3.97; N, 3.48。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃ 连续干燥 2h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 380mL 的己烷，60mL 2-辛烯，60mL 1-十六烯，再加入 1.0mL (1.0mol/L 庚烷溶液) 三甲基铝，12.8mg (25.0μmol) 三(五氟苯基)硼烷，20.0mg (25.0μmol) N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，加入 4.1mg (2.5μmol) 配合物 Ni₉，在 60℃ 下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。结果如表 1 所示。

表 1

编号	配合物	活性 $/10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
实施例 1	Ni ₁	10.23	9.46	3.82
实施例 2	Ni ₁	10.78	12.24	4.14
实施例 3	Ni ₁	9.10	10.33	4.28
实施例 4	Ni ₁	8.24	8.33	5.14
对比例 1	Ni ₁	11.04	8.38	2.25
对比例 2	Ni ₁	11.23	6.52	2.22
实施例 5	Ni ₂	7.25	8.63	4.33
实施例 6	Ni ₃	13.32	3.56	5.41
实施例 7	Ni ₃	12.69	5.67	4.21
实施例 8	Ni ₃	12.13	5.37	4.37
实施例 9	Ni ₃	11.24	5.03	4.51
实施例 10	Ni ₃	9.37	2.07	3.97
对比例 3	Ni ₃	13.07	4.33	2.85
对比例 4	Ni ₃	13.34	3.48	2.31
实施例 11	Ni ₄	8.42	7.24	4.18
实施例 12	Ni ₅	14.32	4.34	3.67
实施例 13	Ni ₅	10.44	5.23	3.98
实施例 14	Ni ₅	13.13	5.37	4.42
实施例 15	Ni ₅	11.42	3.27	4.28
实施例 16	Ni ₅	12.82	5.33	3.80
实施例 17	Ni ₅	11.07	7.83	3.74
对比例 5	Ni ₅	13.62	3.45	2.39
对比例 6	Ni ₅	13.21	4.07	2.73
实施例 18	Ni ₆	13.67	8.22	5.21
实施例 19	Ni ₇	10.47	10.80	4.72

实施例 20	Ni ₈	3.83	16.5	5.22
实施例 21	Ni ₈	3.74	17.1	4.83
实施例 22	Ni ₈	3.71	18.8	4.97
对比例 7	Ni ₈	4.52	15.4	2.10
实施例 23	Ni ₉	1.47	5.60	4.47

由表 1 的数据可知,相对于对比例催化乙烯均聚合及催化 α -烯烃共聚合,制备本发明聚合物的催化剂体系在催化包含内烯烃单体的混合烯烃聚合,仍具有较高的共聚合活性。GPC 测试结果表明,本发明所得聚合物的分子量分布呈双峰分布。

以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

权 利 要 求

1、支化烯烃聚合物，其特征在于，所述支化烯烃聚合物由至少一种 C4-C20 的内烯烃单体和可选的乙烯、丙烯、C4-C20 端烯烃单体聚合得到，所述支化烯烃聚合物具有以下特征：

- (a) 分子量为 10000 至 500000g/mol；
- (b) 分子量分布为 3.5-6.0，且 GPC 表征呈双峰结构；
- (c) 熔点为 0-110℃，玻璃化转变温度为-80℃至-50℃；
- (d) 每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 20 至 200 个；

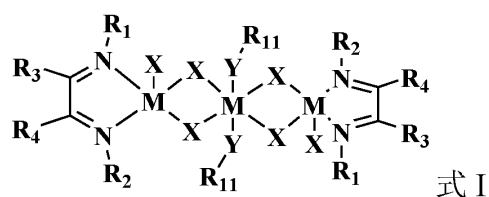
所述支化烯烃聚合物包括 $R^1R^2CH(CH_2)_nCHR^3R^4$ 或者 $R^1R^2R^3C(CH_2)_nCR^4R^5R^6$ 的结构，其中 $R^1\sim R^6$ 含有 $R^7R^8C(CH_2)_mCR^9R^{10}$ 的链段结构，其中 $R^7\sim R^{10}$ 中含有 $R^{11}CH(CH_2)_pCHR^{12}$ 或 $R^{11}CH(CH_2)_pCR^{12}R^{13}$ 的链段结构，其中 $R^{11}\sim R^{13}$ 为氢、直链或者含支链的烷基，n、m、p 分别为 1-500 的整数。

2、根据权利要求 1 所述的支化烯烃聚合物，其中，所述支化烯烃聚合物具有以下特征：每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 20-100 个，分子量为 20000 至 300000g/mol。

3、根据权利要求 1 所述的支化烯烃聚合物，其中，所述支化烯烃聚合物中，每 1000 个亚甲基中含有 20 至 100 个烷基支链，且每含有 50 个甲基支链，就含有 2-10 个乙基支链、1-10 个丙基支链、1-10 个丁基支链、1-10 个戊基支链、1-20 个己基或更长的支链。

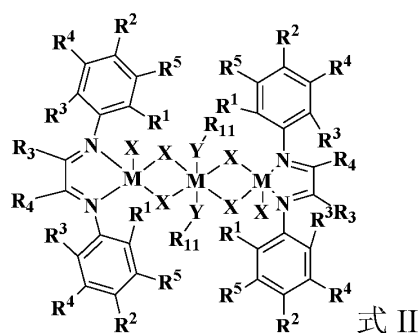
4、支化烯烃聚合物的制备方法，其特征在于，所述支化烯烃聚合物采用包含金属配合物的催化剂体系催化聚合得到，所述金属配合物的结构如

式 I 所示:



式 I 中, R_1 和 R_2 各自独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C30 烷基; R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基, 并且相邻的 R_3 和 R_4 任选地相互连接形成环或环体系; R_{11} 独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基; Y 独立地选自 VIA 族非金属原子; M 选自 VIII 族金属; X 独立地选自卤素、含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷基和含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷氧基。

5、根据权利要求 4 所述的支化烯烃聚合物的制备方法, 其中, 所述金属配合物的结构如式 II 所示:



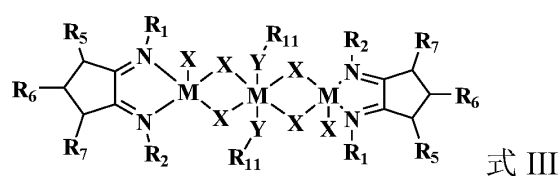
式 II 中, $R^1 \sim R^5$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷氧基、含取代基或不含取代基的 C6-C15 芳基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 芳烷基和含取代基或不含取代基的 C7-C15 烷芳基;

R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、卤素，更优选独立地选自氢、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、卤素；M 为镍；Y 为 O；X 独立地选自氟、氯和溴；

R_{11} 独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基，优选含取代基或不含取代基的 C1-C10 烷基，更优选含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷基；

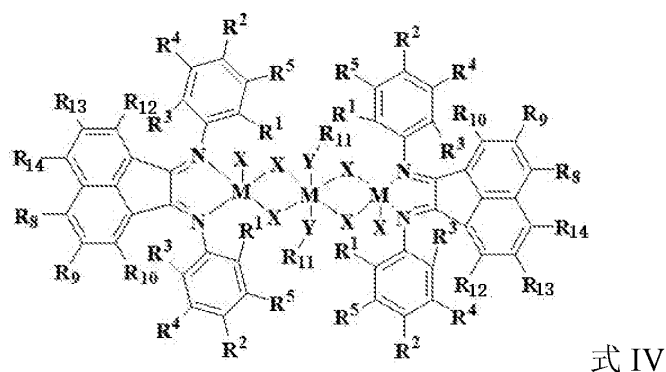
优选地，所述取代基独立地选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、卤代的 C1-C6 烷氧基。

6、根据权利要求 4 所述的支化烯烃聚合物的制备方法，其中，所述金属配合物的结构如式 III 所示：



式 III 中， $R_5 \sim R_7$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基，且 $R_5 \sim R_7$ 任选地相互连接形成环或环体系；式 III 中的 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、Y、M、X 与式 I 中的 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、Y、M、X 定义相同；

优选地，所述金属配合物的结构如式 IV 所示：



式 IV 中， $R^1 \sim R^5$ 独立地选自氢、卤素、含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷氧基； $R_8 \sim R_{10}$ 、 $R_{12} \sim R_{14}$ 独立地选

自氢、卤素、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基；M 是镍；Y 是 O；X 独立地选自卤素；R₁₁ 独立地选自含取代基或不含取代基的 C1-C6 烷基；

进一步优选地，所述金属配合物选自以下配合物中的一种或多种：

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{乙基}$ ， $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{甲基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$ ， $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{甲基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1\sim R^3=\text{甲基}$ ， $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{甲基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$ ， $R^2=\text{Br}$ ， $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{甲基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{Br}$ ， $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{甲基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{Cl}$ ， $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{甲基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{F}$ ， $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{甲基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{乙基}$ ， $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{乙基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$ ， $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{乙基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1\sim R^3=\text{甲基}$ ， $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{乙基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$ ， $R^2=\text{Br}$ ， $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{乙基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

式 IV 所示配合物，其中 $R^1=R^3=\text{Br}$ ， $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$ ， $R_{11}=\text{乙基}$ ， $M=\text{Ni}$ ， $Y=\text{O}$ ， $X=\text{Br}$ ；

乙基, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{Cl}$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{F}$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{乙基}$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{异丁基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{异丁基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$, $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{异丁基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$, $R^2=\text{Br}$, $R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{异丁基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{Br}$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{异丁基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{Cl}$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{异丁基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{F}$, $R^2=R^4=R^5=R_8\sim R_{10}=R_{12}\sim R_{14}=\text{H}$, $R_{11}=\text{异丁基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{乙基}$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=\text{H}$, $R_{14}=R_8=\text{甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=\text{H}$, $R_{14}=R_8=\text{甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$, $R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=\text{H}$, $R_{14}=R_8=\text{甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$, $R^2=\text{Br}$, $R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=\text{H}$,

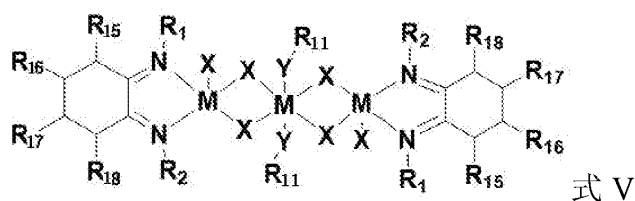
$R_{14}=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$, $R_{14}=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$, $R_{14}=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 IV 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_{12}=R_{13}=R_9=R_{10}=H$, $R_{14}=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

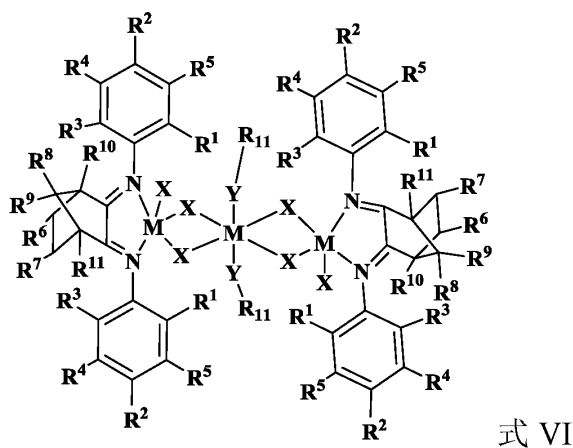
7、根据权利要求 4 所述的支化烯烃聚合物的制备方法, 其中, 所述金属配合物的结构如式 V 所示:



式 V 中, $R_{15}\sim R_{18}$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C20 烷基, 且 $R_{15}\sim R_{18}$ 任选地相互连接形成环或环体系;

式 V 中的 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 Y 、 M 、 X 与式 I 中的 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 Y 、 M 、 X 定义相同;

优选地, 所述金属配合物的结构如式 VI 所示:



式 VI 中的 $R^1 \sim R^{11}$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷基、含取代基或不含取代基的 C1-C10 直链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 支链烷氧基、含取代基或不含取代基的 C3-C10 环烷氧基、含取代基或不含取代基的 C6-C15 芳基、含取代基或不含取代基的 C7-C15 芳烷基和含取代基或不含取代基的 C7-C15 烷芳基； R_{11} 、Y、M、X 与式 I 中的 R_{11} 、Y、M、X 定义相同；

进一步优选地，所述金属配合物选自以下配合物中的一种或多种：

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1 \sim R^3$ =甲基， $R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=Br$ ， $R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3=F$ ， $R^2=R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3=Cl$ ， $R^2=R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3=Br$ ， $R^2=R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{11}$ =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4 \sim R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 \sim R^3 = \text{甲基}$, $R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = \text{Br}$, $R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{F}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{Cl}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{Br}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{乙基}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 \sim R^3 = \text{甲基}$, $R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = \text{Br}$, $R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{F}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{Cl}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{Br}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{11} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = R^4 \sim R^7 = R^{10} = \text{H}$, $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{11} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{乙基}$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=\text{H}$, $R^8=R^9=\text{甲基}$, $R^{11}=\text{溴代甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1\sim R^3=\text{甲基}$, $R^4\sim R^7=R^{10}=\text{H}$, $R^8=R^9=\text{甲基}$, $R^{11}=\text{溴代甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{甲基}$, $R^2=\text{Br}$, $R^4\sim R^7=R^{10}=\text{H}$, $R^8=R^9=\text{甲基}$, $R^{11}=\text{溴代甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{F}$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=\text{H}$, $R^8=R^9=\text{甲基}$, $R^{11}=\text{溴代甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{Cl}$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=\text{H}$, $R^8=R^9=\text{甲基}$, $R^{11}=\text{溴代甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$;

式 VI 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=\text{Br}$, $R^2=R^4\sim R^7=R^{10}=\text{H}$, $R^8=R^9=\text{甲基}$, $R^{11}=\text{溴代甲基}$, $R_{11}=\text{乙基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=\text{O}$, $X=\text{Br}$ 。

8、根据权利要求 4 所述的支化烯烃聚合物的制备方法, 其中, 所述催化体系还包括助催化剂, 所述助催化剂选自有机铝化合物和/或有机硼化合物; 所述有机铝化合物选自烷基铝氧烷、烷基铝和烷基铝卤化物中的至少一种; 所述有机硼化合物选自芳烃基硼和/或硼酸盐;

优选地, 所述有机铝化合物选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、倍半甲基氯化铝、二氯乙基铝、甲基铝氧烷和改性甲基铝氧烷中的至少一种;

优选地, 所述有机硼化合物选自三(五氟苯基)硼、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐中的至少一种。

9. 通过权利要求 4-8 中任意一项所述的方法得到的支化烯烃聚合物。

10. 支化烯烃聚合物，其具有衍生自至少一种 C4-C20 的内烯烃单体的单元和可选的衍生自至少一种 C2-C20 端烯烃单体的单元，所述支化烯烃聚合物具有以下特征：

- (a) 分子量为 10000 至 500000g/mol；
- (b) 分子量分布为 3.5-6.0，且 GPC 表征呈双峰结构；
- (c) 熔点为 0-110℃，玻璃化转变温度为-80℃至-50℃；和
- (d) 每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 20 至 200 个。

11、权利要求 1-3 和 9-10 中任意一项所述的支化烯烃聚合物或采用权利要求 4-8 中任意一项所述的制备方法制得的支化烯烃聚合物的应用，例如

- (1) 用作树脂的加工助剂；
- (2) 用作增塑剂；或
- (3) 用于热熔胶。

12. 包含权利要求 1-3 和 9-10 中任意一项所述的支化烯烃聚合物或采用权利要求 4-8 中任意一项所述的制备方法制得的支化烯烃聚合物的聚合物组合物，其中所述支化烯烃聚合物被用作树脂的加工助剂或者增塑剂，和/或所述聚合物组合物可以被用作热熔胶。