

烯烃与不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的共聚物

本申请要求享有 2017 年 10 月 24 日提交的名称为“一种烯烃-不饱和羧酸聚合物及其制备方法”的中国专利申请 CN 201711008111.7 的优先权，其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明属于烯烃聚合技术领域，涉及一种烯烃与不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的共聚物。

背景技术

聚烯烃产品价格低廉，性能优异，应用范围广。在保留原有聚烯烃优异物理化学性能的条件下，将极性基团通过化学合成方法引入聚烯烃分子链中，可以改善其化学惰性、印染性、润湿性及与其它材料的相容性，赋予其原料不具备的新特性。

制备含有极性基团的共聚物较成熟的方法，主要有共聚合法和接枝法。共聚合法大多使用高压自由基聚合来促使烯烃与含有极性基团的烯烃单体共聚。虽然用高压自由基共聚可以直接把极性单体引入聚烯烃链中，但该方法需要高温高压条件，能量消耗高，设备费用昂贵。

配位催化共聚作为一种常温常压的聚合物制备技术，因其在降低能耗，提高反应效率等方面的显著作用而受到了广泛关注。催化剂参与反应过程使得烯烃单体与极性单体的共聚反应活化能大幅度降低，从而有利于在较低的温度和压力下得到较高分子量的功能聚合物。目前，只有少量文献报导采用过渡金属配合物催化烯烃与不饱和羧酸共聚。然而，现有技术中不论采用何种方法进行聚合反应，得到的聚合物均为粘稠的块状固体，容易在聚合设备中结垢，给聚合物的运输、溶剂脱除、造粒等带来困难。

发明内容

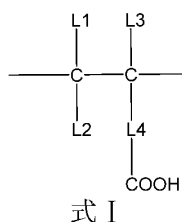
本发明提供了一种烯烃与不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的共聚物，该共聚

物包含球形和/或类球形聚合物，该球形和/或类球形聚合物为烯烃与不饱和羧酸或其衍生物直接聚合即可得到，无需经过造粒等后续加工，共聚物的形貌良好，在工业中具有良好的应用前景。

根据本发明的第一方面，提供了一种烯烃与不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的共聚物，其包含球形和/或类球形聚合物。

根据本发明的优选实施方式，所述共聚物中，至少部分球形和/或类球形聚合物的内部具有空腔。

根据本发明的优选实施方式，所述共聚物包括衍生自烯烃的结构单元以及式 I 或式 I 的衍生物结构单元，



式 I 中，L1-L3 各自独立地选自 H 或 C₁-C₃₀ 烷基，L4 为具有侧基的 C₁-C₃₀ 亚烷基；式 I 的衍生物是式 I 的 II A、III A 或 II B 族金属盐；所述 C₁-C₃₀ 烷基任选地被取代基取代，优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基、氰基和羧基中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述 L4 中的侧基选自卤素、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基和 C₁-C₂₀ 烷氧基中的一种或多种，所述 C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基和 C₁-C₂₀ 烷氧基任选地被取代基取代，优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基和羧基中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述 L4 中的侧基选自卤素、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基、羧基取代的 C₁-C₂₀ 烷基和烷氧基取代的 C₁-C₂₀ 烷基中的一种或多种；优选地，所述侧基选自卤素、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基、羧基取代的 C₁-C₁₀ 烷基和烷氧基取代的 C₁-C₁₀ 烷基中的一种或多种；更优选地，所述侧基选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₁₀ 烷基中的一种或多种；进一步优选地，所述侧基选自卤素、苯基和 C₁-C₆ 烷基中的一种或多种，所述 C₁-C₆ 烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基。

根据本发明的优选实施方式，式 I 中，L1 和 L2 为 H，L3 为 H 或 C₁-C₃₀ 烷基，L4 为具有侧基的 C₁-C₃₀ 亚烷基；所述 C₁-C₃₀ 烷基任选地被取代基取代，优

选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基、氰基和羧基中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，式 I 中，L1 和 L2 为 H，L3 为 H、C₁-C₁₀ 烷基或卤素取代的 C₁-C₁₀ 烷基，优选 L3 为 H 或 C₁-C₁₀ 烷基；L4 为具有侧基的 C₁-C₂₀ 亚烷基，例如 L4 为具有侧基的亚甲基、具有侧基的亚乙基、具有侧基的亚丙基、具有侧基的亚丁基、具有侧基的 C₅ 亚烷基、具有侧基的 C₆ 亚烷基、具有侧基的 C₇ 亚烷基、具有侧基的 C₈ 亚烷基、具有侧基的 C₉ 亚烷基、具有侧基的 C₁₀ 亚烷基、具有侧基的 C₁₂ 亚烷基、具有侧基的 C₁₄ 亚烷基、具有侧基的 C₁₈ 亚烷基、具有侧基的 C₂₀ 亚烷基，优选为具有侧基的 C₁-C₁₀ 亚烷基。

根据本发明的优选实施方式，式 I 中，L1 和 L2 为 H，L3 为 H 或 C₁-C₁₀ 烷基；L4 为具有侧基的 C₁-C₁₀ 亚烷基。

根据本发明的优选实施方式，式 I 中，L1 和 L2 为 H，L3 为 H 或 C₁-C₆ 烷基（包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基）；L4 为具有侧基的 C₁-C₁₀ 亚烷基。

本发明中 C_n 亚烷基的碳数 n 是指直链上 C 的个数，不包含侧基上 C 的数目，例如，亚异丙基（-CH₂-CH(CH₃)-）在本文中叫作具有侧基（甲基）的 C₂ 亚烷基。

根据本发明的优选实施方式，所述球形和/或类球形聚合物的密度为 0.3000-0.8500g/cm³，例如可以为 0.3000g/cm³、0.3500g/cm³、0.4000g/cm³、0.4500g/cm³、0.5000g/cm³、0.5500g/cm³、0.6000g/cm³、0.6500g/cm³、0.7000g/cm³、0.7500g/cm³、0.8000g/cm³、0.8500g/cm³ 以及它们之间的任意值，优选为 0.4000-0.7500g/cm³，所述密度是采用 GB/T6463-2009 中的方法测得。

根据本发明的优选实施方式，所述球形和/或类球形聚合物的平均粒径为 0.1-50.0mm，例如可以为 0.1mm、0.5mm、1.0mm、2.0mm、3.0mm、5.0mm、8.0mm、10.0mm、15.0mm、20.0mm、25.0mm、30.0mm、35.0mm、40.0mm、45.0mm、50.0mm 以及它们之间的任意值，优选为 0.5-20.0mm。

根据本发明的优选实施方式，内部具有空腔的球形和/或类球形聚合物中的空腔的体积为球形和/或类球形聚合物体积的 5-99%，例如可以为 5%、8%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99% 以及它们之间的任意值，优选为 30-95%，更优选为 50-90%。

根据本发明的优选实施方式，内部具有空腔的球形和/或类球形聚合物为核壳结构的聚合物，其中空腔为核，包覆该空腔的聚合物层为壳。根据本发明的优选

实施方式，所述空腔为球形和/或类球形。

根据本发明的优选实施方式，在所述共聚物中，式 I 或式 I 的衍生物结构单元的含量为 0.2-15.0mol%，例如可以为 0.2mol%、0.4mol%、0.5mol%、0.7mol%、0.8mol%、1.0mol%、1.5mol%、2.0mol%、3.0mol%、4.0mol%、5.0mol%、8.0mol%、9.0mol%、10.0mol%、11.0mol%、12.0mol%、13.0mol%、14.0mol%、15.0mol% 以及它们之间的任意值，优选为 0.4-10.0mol%。

根据本发明的优选实施方式，所述共聚物的数均分子量为 5000-200000，优选为 15000-150000。

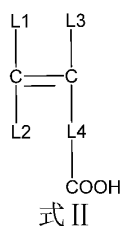
根据本发明的优选实施方式，熔点为 45-130℃，例如为 45℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃ 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选实施方式，所述衍生自烯烃的结构单元包括衍生自 C₂-C₁₆ 烯烃的结构单元，优选选自衍生自 C₂-C₁₆ α-烯烃或 C₃-C₁₆ 环烯烃的结构单元。

根据本发明的优选实施方式，所述 α-烯烃或环烯烃为单烯烃。例如，所述衍生自烯烃的结构单元可以为衍生自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯中的一种或多种的结构单元。

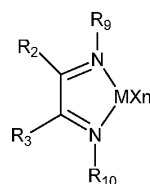
根据本发明的优选实施方式，所述 II A 族金属为 Mg 或 Ca，优选 Mg；所述 IIIA 族金属为 Al 或 Ga，优选为 Al；所述 II B 族金属为 Zn 或 Cd，优选为 Zn。

根据本发明的另一方面，提供了所述的烯烃与不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的共聚物的制备方法，包括，在烷烃溶剂的存在下，使烯烃和式 II 所示的不饱和羧酸或式 II 所示的不饱和羧酸的衍生物与催化剂以及任选地链转移剂接触反应，得到所述共聚物；



其中，式 II 中 L1-L4 的定义与式 I 中 L1-L4 的定义相同，不饱和羧酸的衍生物是指不饱和羧酸的 II A、IIIA 或 II B 族金属盐；

所述催化剂包括主催化剂和助催化剂，主催化剂为式 III 所示的金属配合物：

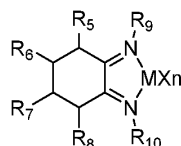


式III

式III中, R_9 和 R_{10} 相同或不同, 各自独立地选自取代或未取代的烃基; R_2 和 R_3 相同或不同, 各自独立地选自 H、卤素、取代或未取代的烃基, R_2 和 R_3 任选地相互成环; M 为Ⅷ族金属; X 选自卤素、烃基和烃氧基中的一种或多种, 优选为卤素和 C_1 - C_{10} 烷基中的一种或多种; n 为满足 M 价态的整数。

根据本发明的优选实施方式, 所述 R_9 和 R_{10} 各自独立地选自取代或未取代的芳基或取代或未取代的芳烷基, 优选选自取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或取代或未取代的 C_7 - C_{30} 芳烷基。优选地, R_9 和 R_{10} 各自独立地选自被 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 烃氧基取代的 C_6 - C_{30} 芳基, 优选选自被 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 烃氧基取代的苯基, 例如被甲基、乙基、异丙基、正丙基、异丁基、正丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丙氧基、异丁氧基、正丁氧基和/或叔丁氧基取代的苯基。

根据本发明的优选实施方式, 所述主催化剂为式IV所示的金属配合物:

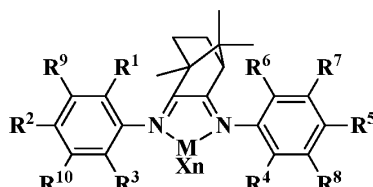


式IV

式IV中, R_9 、 R_{10} 、 M 、 X 和 n 具有与式III中相同的定义, R_5 - R_8 相同或不同, 各自独立地选自 H、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烃基, R_5 - R_8 任选地相互成环。

根据本发明的优选实施方式, 式IV中, R_5 - R_8 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1 - C_{20} 烃基, R_5 - R_8 任选地相互成环。优选地, R_5 - R_8 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1 - C_6 烷基, 优选 R_5 和 R_8 键结成环; M 为Ⅷ族金属, X 选自卤素。

根据本发明的优选实施方式, 所述主催化剂为式V所示的金属配合物:



式V

式V中, R^1-R^{10} 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤素、 C_1-C_{24} 烃基或 C_1-C_{24} 羟氧基, R^1-R^3 、 R^9 、 R^{10} 任选地相互成环, R^4-R^6 、 R^7 、 R^8 任选地相互成环; M、X、n 具有与式III和式IV中相同的定义。

根据本发明的优选实施方式, 式III、式IV和式V中, 所述 M 为镍。

根据本发明的优选实施方式, 所述 X 为卤素, 优选为 Br 或 Cl。

根据本发明的优选实施方式, 式V中, R^1-R^{10} 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1-C_{10} 烷基, 优选选自 H 或 C_1-C_6 烷基。优选地, R^7-R^{10} 为 H, R^1-R^6 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1-C_6 烷基; 更优选地, R^7-R^{10} 为 H, R^1-R^6 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1-C_4 烷基 (包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和丁基)。

根据本发明的优选实施方式, 所述主催化剂选自以下配合物中的一种或多种, 配合物 1、在式V中, R^1-R^6 均为甲基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 2、在式V中, R^1-R^6 均为乙基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 3、在式V中, R^1-R^6 均为异丙基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 4、在式V中, R^1-R^6 均为正丙基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 5、在式V中, R^1-R^6 均为丁基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 6、在式V中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为甲基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H;

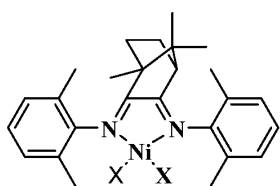
配合物 7、在式V中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为乙基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H;

配合物 8、在式V中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为正丙基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H;

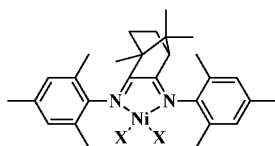
配合物 9、在式V中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为异丙基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H;

配合物 10、在式V中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为丁基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H。

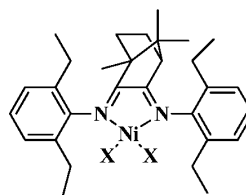
根据本发明的优选实施方式, 所述主催化剂选自式 a 所示的化合物、式 b 所示的化合物和式 c 所示的化合物中的至少一种:



式 a



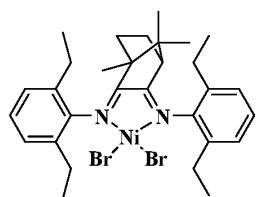
式 b



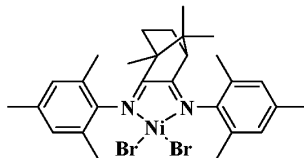
式 c

式 a-式 c 中, X 表示 Br 或 Cl。

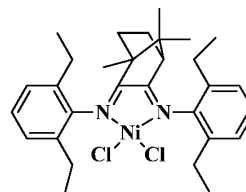
根据本发明的优选实施方式, 所述主催化剂选自式 a1 所示的化合物、式 b1 所示的化合物和式 c1 所示的化合物中的至少一种:



式 a1



式 b1



式 c1

根据本发明的优选实施方式，所述主催化剂在反应体系中的浓度为 0.00001-100mmol/L，例如，0.00001mmol/L、0.00005mmol/L、0.0001mmol/L、0.0005mmol/L、0.001mmol/L、0.005mmol/L、0.01mmol/L、0.05mmol/L、0.1mmol/L、0.3mmol/L、0.5mmol/L、0.8mmol/L、1mmol/L、5mmol/L、8mmol/L、10mmol/L、20mmol/L、30mmol/L、50mmol/L、70mmol/L、80mmol/L、100mmol/L 以及它们之间的任意值，优选为 0.0001-1mmol/L，更优选为 0.001-0.5mmol/L。

根据本发明的优选实施方式，所述助催化剂选自有机铝化合物和/或有机硼化合物。

根据本发明的优选实施方式，所述有机铝化合物选自烷基铝氧烷或通式为 $\text{AlR}_n\text{X}^{1}_{3-n}$ 的有机铝化合物（烷基铝或烷基铝卤化物），通式 $\text{AlR}_n\text{X}^{1}_{3-n}$ 中，R 为 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烃基或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃氧基，优选为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基； X^1 为卤素，优选为氯或溴； $0 < n \leq 3$ 。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、二氯乙基铝、甲基铝氧烷（MAO）和改性甲基铝氧烷（MMAO）。优选地，所述有机铝化合物为甲基铝氧烷（MAO）。

根据本发明的优选实施方式，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)硼酸三苯基甲基盐。

根据本发明的优选实施方式，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(10-10000000):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。

在本发明的一些实施方式中, 所述烯烃为 C_2-C_{16} 烯烃, 优选地, 所述烯烃为乙烯或具有 3-16 个碳原子的 α -烯烃。

在本发明的另一些实施方式中, 所述烯烃为 C_3-C_{16} 环烯烃, 优选为 5 元或 6 元环烯烃。

根据本发明的优选实施方式, 根据本发明的优选实施方式, 式 II 所示的不饱和羧酸的实例可以举例为: 2-甲基-4-戊烯酸、2, 3-二甲基-4-戊烯酸、2,2-二甲基-4-戊烯酸、2-乙基-4-戊烯酸、2-异丙基-4-戊烯酸、2, 2, 3-三甲基-4-戊烯酸、2, 3, 3-三甲基-4-戊烯酸、2-乙基-3-甲基-4-戊烯酸、2-(2-甲基丙基)-4-戊烯酸、2,2-二乙基-4-戊烯酸、2-甲基-2-乙基-4-戊烯酸、2, 2, 3, 3-四甲基-4-戊烯酸、2-甲基-5-己烯酸、2-乙基-5-己烯酸、2-丙基-5-己烯酸、2, 3-二甲基-5-己烯酸、2,2-二甲基-5-己烯酸、2-异丙基-5-己烯酸、2-甲基-2-乙基-5-己烯酸、2-(1-甲基丙基)-5-己烯酸、2, 2, 3-三甲基-5-己烯酸、2,2-二乙基-5-己烯酸、2-甲基-6-庚烯酸、2-乙基-6-庚烯酸、2-丙基-6-庚烯酸、2, 3-二甲基-6-庚烯酸、2, 4-二甲基-6-庚烯酸、2,2-二甲基-6-庚烯酸、2-异丙基-5-甲基-6-庚烯酸、2-异丙基-6-庚烯酸、2,3,4-三甲基-6-庚烯酸、2-甲基-2-乙基-6-庚烯酸、2-(1-甲基丙基)-6-庚烯酸、2, 2, 3-三甲基-6-庚烯酸、2,2-二乙基-6-庚烯酸、2-甲基-7-辛烯酸、2-乙基-7-辛烯酸、2-丙基-7-辛烯酸、2, 3-二甲基-7-辛烯酸、2, 4-二甲基-7-辛烯酸、2,2-二甲基-7-辛烯酸、2-异丙基-5-甲基-7-辛烯酸、2-异丙基-7-辛烯酸、2,3,4-三甲基-7-辛烯酸、2-甲基-2-乙基-7-辛烯酸、2-(1-甲基丙基)-7-辛烯酸、2, 2, 3-三甲基-7-辛烯酸、2,2-二乙基-7-辛烯酸、2-甲基-8-壬烯酸、2-乙基-8-壬烯酸、2-丙基-8-壬烯酸、2, 3-二甲基-8-壬烯酸、2, 4-二甲基-8-壬烯酸、2,2-二甲基-8-壬烯酸、2,2-二乙基-8-壬烯酸、2-异丙基-5-甲基-8-壬烯酸、2-甲基-9-癸烯酸、2, 3-二甲基-9-癸烯酸、2, 4-二甲基-9-癸烯酸或 2-甲基-10-十一烯酸。

根据本发明的优选实施方式, 式 II 所示的不饱和羧酸或不饱和羧酸的衍生物在反应体系中的浓度为 0.01-6000mmol/L, 优选为 0.1-1000 mmol/L, 更优选为 1-500 mmol/L, 例如可以为 1mmol/L、10mmol/L、20mmol/L、30mmol/L、50mmol/L、70mmol/L、90mmol/L、100mmol/L、200mmol/L、300mmol/L、400mmol/L、

500mmol/L 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂选自烷基铝、烷基镁和烷基锌中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂为三烷基铝和/或二烷基锌，优选选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、二甲基锌和二乙基锌中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂与主催化剂中 M 的摩尔比为 (0.1-2000):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、600:1、800:1、1000:1、2000:1 以及它们之间的任意值，优选为(10-600):1。

根据本发明的优选实施方式，所述烷烃溶剂选自 C₃-C₂₀ 烷烃中的一种或多种。优选为 C₄-C₁₀ 烷烃溶剂中的一种或多种。例如，可以选自丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和环己烷的一种或多种，优选为己烷、庚烷和/或环己烷。发明人研究发现，只有在烷烃溶剂中，烯烃与具有本申请所限定的结构的不饱和羧酸或不饱和羧酸的衍生物才能够形成球形和/或类球形聚合物，并且至少部分球形和/或类球形聚合物具有中空结构。

根据本发明的优选实施方式，不饱和羧酸在进行反应之前预先经脱活泼氢预处理，优选地，使用上面所述的助催化剂或链转移剂对所述不饱和羧酸进行预处理以除去不饱和羧酸中的活泼氢形成不饱和羧酸的衍生物，即形成不饱和羧酸的 II A、III A 或 II B 族金属盐。优选地，在预处理的过程中，不饱和羧酸中的羧基与助催化剂或链转移剂的摩尔比为 10:1-1:10。

根据本发明的优选实施方式，所述反应在隔绝水氧的条件下进行。

根据本发明的优选实施方式，反应的条件包括：反应的温度-50℃-50℃，优选为-20-50℃，更优选为 0-50℃，例如可以为 0℃、10℃、20℃、30℃、40℃、50℃以及它们之间的任意数值；和/或，反应的时间为 10-200min，优选为 20-60min。本申请的发明人研究发现，在上述温度范围内对制备球形和/或类球形聚合物是有利的。

本发明中，对反应的压力没有特别地限制，只要能使单体进行配位共聚反应即可。当烯烃为乙烯时，从降低成本以及简化聚合工艺的角度出发，在反应器中，优选乙烯的压力 1-1000atm，进一步优选为 1-200atm，更优选为 1-50atm。

本发明中，所述“反应体系”是指包括溶剂、烯烃、不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物单体、催化剂以及任选地链转移剂所形成的总体。

本发明中，球形和/或类球形聚合物的粒径在本文中视为等于体积与颗粒体积相等的球体的直径。

本发明中，用语“取代或未取代的”中的取代是指其所限定的基团，如烯烃或烷烃中的 C 或 H 原子任选地被取代基取代，所述取代基选自卤素，烃基（如 C₁-C₁₀ 烷基），氧代（-O-），含氧、氮、硼、硫、磷、硅、锆和锡原子的基团。

本发明中，“烃基”和“烷基”如无特别说明，包括直链的、支链的以及环状的“烃基”和“烷基”。“烃基”如无特别说明，在本发明中包括脂肪族烃基和芳香族烃基，脂肪族烃基包括烷基、烯烃和炔基。

根据本发明的又一方面，提供了所述烯烃与不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的共聚物作为发泡材料的应用。

本发明通过选择反应的不饱和羧酸单体以及催化剂，控制聚合工艺，制备了形态良好的球形和/或类球形聚合物，得到的聚合产物不易在反应器中结垢，方便运输。所得到的球形和/或类球形聚合物中的至少部分具有中空结构，无需经过发泡工艺即可作为发泡材料使用，在工业应用中具有良好的前景。

附图说明

附图用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本发明的实施例共同用于解释本发明，并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 是本发明实施例 2 得到球形和/或类球形聚合物的电镜照片。

图 2 是本发明实施例 2 得到的内部具有空腔的球形/或类球形聚合物的剖面电镜照片。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明进行详细说明，但本发明并不受下述实施例限定。

本发明的结果通过以下方式来表征：

测量前将聚合物经酸溶液洗涤处理，聚合物中金属含量 $\leq 50\text{ppm}$ 。

共聚物的共聚单体含量（式 I 所示的不饱和羧酸或式 I 所示的不饱和羧酸的衍生物结构单元）：采用 ^{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 130℃ 下以氘代四氯乙烷溶解聚合物样品进行分析测试得到。

共聚物的分子量: 采用 PL-GPC220, 以三氯苯为溶剂, 在 150℃ 下测定 (标样: PS, 流速: 1.0 mL/min, 柱子: 3×Plgel 10um M1×ED-B 300×7.5nm)。

共聚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 0℃ 升温到 180℃, 保温 1min, 以 10℃/min 降至 0℃, 保温 3min, 然后以 10℃/min 升至 180℃, 记录第二次升温扫描数据。

聚合物的密度: 分别采用 GB/T1033-1986 和 GB/T6463-2009 测试。其中, 采用 GB/T1033-1986 测试时, 测试物随机选自共聚产物; 采用 GB/T6463-2009 测试时, 当共聚物中含有球形或类球形聚合物时, 测试物随机选自球形或类球形聚合物, 当共聚物中不含有球形或类球形聚合物时, 测试物随机选自共聚产物。

球形和/或类球形聚合物的粒径: 采用 ASTM D1921 测试。

实施例 1

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 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 15mmol (2.55g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 15mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃ 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 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 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃ 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 3 (比较)

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

N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5 μ mol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃ 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 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 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5 μ mol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 0.25mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃ 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 5

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 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5 μ mol (1.6mg) 1.6mg (2.5 μ mol) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 0.5mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃ 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 6 (比较)

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 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5 μ mol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 80℃ 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

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 6h, 趁热抽真空并用

N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5 μ mol (1.6mg) 配合物 a1, 50mmol (8.51g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 50mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 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 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5 μ mol (1.6mg) 配合物 a1, 100mmol (17.02 g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 100mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 9

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5 μ mol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (4.69g) 2,2-二甲基-6-庚烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

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 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5 μ mol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (4.26g) 2-异丙基-4-戊烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 11

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 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5 μ mol (1.5mg) 配合物 b1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷

溶液), 3mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 60min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 12

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 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.5mg) 配合物 b1, 50mmol (8.51g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 50mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 60min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 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 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.4mg) 配合物 c1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 14

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 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 加入 2.5mL N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液), 使 Ni/B=1, 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 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 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 加入 3mL AlEt₂Cl (2mmol/L 的己烷溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的

乙烯压力，搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

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 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 5.0μmol (3.2mg) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

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 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的甲苯，同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 1 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

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 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.53g) 10-十一烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 20 体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

表 1

编号	配合物	聚合活性 10 ⁶ g/mol Ni/h	Mn(万)	共聚单体含量 (mol %)	熔点 (°C)	共聚物中 是否有球形 或类球形 聚合物	密度 ^a (g·cm ⁻³)	密度 ^b (g·cm ⁻³)	球形或类球形聚合物的平均粒径 (mm)
实施例 1	a1	11.2	10.4	0.52	117.3	是	0.965	0.672	1.4
实施例 2	a1	15.8	11.7	0.94	119.8	是	0.975	0.675	1.2
实施例 3	a1	14.7	7.1	0.91	60.2	否	0.952	0.940	-
实施例 4	a1	9.4	8.0	0.93	118.0	是	0.975	0.672	1.1
实施例 5	a1	7.6	6.1	0.94	118.4	是	0.975	0.672	1.0
实施例 6	a1	8.8	2.8	0.72	-	否	0.924	0.912	-
实施例 7	a1	18.6	12.8	1.73	120.1	是	0.980	0.677	1.2
实施例 8	a1	12.4	11.2	3.33	119.8	是	0.984	0.678	1.0
实施例 9	a1	14.5	12.0	0.94	120.2	是	0.976	0.726	0.7
实施例 10	a1	11.7	8.3	0.92	118.9	是	0.974	0.768	1.1
实施例 11	b1	18.6	5.9	1.02	122.3	是	0.980	0.705	0.8
实施例 12	b1	21.6	6.8	2.07	123.4	是	0.986	0.710	0.7

实施例 13	c1	14.4	11.8	0.92	119.1	是	0.975	0.674	1.3
实施例 14	a1	13.1	10.7	1.04	119.2	是	0.975	0.675	1.1
实施例 15	a1	8.4	6.7	0.73	119.0	是	0.975	Nd	0.8
实施例 16	a1	14.2	6.3	0.92	119.7	是	0.975	0.650	2.5
对比例 1	a1	16.7	11.8	0.96	119.8	否	0.975	0.958	-
对比例 2	a1	15.7	10.7	0.83	119.4	否	0.975	0.964	-

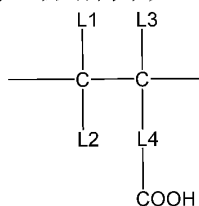
密度^a (g·cm⁻³) 采用 GB/T1033-1986 测试。
密度^b (g·cm⁻³) 采用 GB/T6463-2009 测试。

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

权利要求书

1. 一种烯烃与不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的共聚物，其包含球形和/或类球形聚合物且至少部分球形和/或类球形聚合物的内部具有空腔。

2. 根据权利要求1所述的共聚物，其特征在于，所述共聚物包括衍生自烯烃的结构单元以及式 I 或式 I 的衍生物结构单元，



式 I

式 I 中，L1-L3 各自独立地选自 H 或 C₁-C₃₀ 烷基，L4 为具有侧基的 C₁-C₃₀ 亚烷基，式 I 的衍生物是指式 I 的 II A、IIIA 或 II B 族金属盐，所述 C₁-C₃₀ 烷基任选地被取代基取代，优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基、氰基和羧基中的一种或多种；优选地，L4 中的侧基选自卤素、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基和 C₁-C₂₀ 烷氧基中的一种或多种。

3. 根据权利要求1或2所述的共聚物，其特征在于，所述球形和/或类球形聚合物的密度为 0.3000-0.8500g/cm³，优选为 0.4000-0.7500g/cm³，所述密度采用 GB/T6463-2009 测得。

4. 根据权利要求1-3 中任一项所述的共聚物，其特征在于，所述球形和/或类球形聚合物的平均粒径为 0.1-50.0mm，优选为 0.5-20.0mm。

5. 根据权利要求1-4 中任一项所述的共聚物，其特征在于，内部具有空腔的球形和/或类球形聚合物中空腔的体积为球形和/或类球形聚合物体积的 5-99%，优选为 30-95%，更优选为 50-90%。

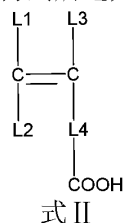
6. 根据权利要求1-5 中任一项所述的共聚物，其特征在于，在所述共聚物中，式 I 或式 I 的衍生物结构单元的含量为 0.2-15.0mol%，优选为 0.4-10.0mol%。

7. 根据权利要求1-6 中任一项所述的共聚物，其特征在于，所述共聚物的数均分子量为 5000-200000，优选为 15000-150000。

8. 根据权利要求1-8 中任一项所述的共聚物，其特征在于，式 I 中，L1 和 L2 为 H，L3 选自 H、C₁-C₁₀ 烷基或卤素取代的烷基，L4 为具有侧基的 C₁-C₁₀ 亚烷基，所述侧基优选选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基或 C₁-C₁₀ 烷基中的一种或多种。

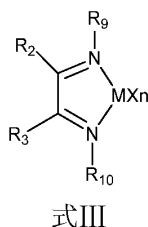
9. 权利要求1-8 中任一项所述的共聚物的制备方法，包括，在烷烃溶剂的存

在下，使烯烃和式 II 所示的不饱和羧酸或式 II 所示的不饱和羧酸的衍生物与催化剂以及任选地链转移剂接触反应，得到所述共聚物；



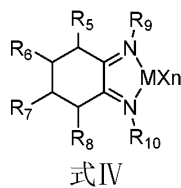
其中，L1-L4 的定义与式 I 中的定义相同；

所述催化剂包括主催化剂和助催化剂，主催化剂选自式 III 所示的金属配合物中的至少一种：



式 III 中， R_9 和 R_{10} 相同或不同，各自独立地选自取代或未取代的烃基； R_2 和 R_3 相同或不同，各自独立地选自 H、卤素和取代或未取代的烃基， R_2 和 R_3 任选地相互成环；M 为 VIII 族金属；X 选自卤素和 C_1 - C_{10} 烷基中的一种或多种；n 为满足 M 价态的整数。

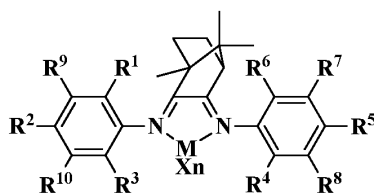
10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述主催化剂选自式 IV 所示的金属配合物中的至少一种：



式 IV 中， R_9 、 R_{10} 、M、X 和 n 具有与式 III 中相同的定义； R_5 - R_8 相同或不同，各自独立地选自 H、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烃基， R_5 - R_8 任选地相互成环。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的制备方法，其特征在于，式 IV 中， R_9 和 R_{10} 各自独立地选自取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或取代或未取代的 C_7 - C_{30} 芳烷基， R_5 - R_8 相同或不同，各自独立地选自 H 和 C_1 - C_{20} 烃基， R_5 - R_8 任选地相互成环。

12. 根据权利要求 9-11 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述主催化剂选自式 V 所示的金属配合物中的至少一种：



式 V

式 V 中, R^1 - R^{10} 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{24} 烷基或 C_1 - C_{24} 烷氧基, R^1 - R^3 、 R^9 、 R^{10} 任选地相互成环, R^4 - R^6 、 R^7 、 R^8 任选地相互成环; M、X 和 n 具有与式 III 和式 IV 中相同的定义。

13. 根据权利要求 12 所述的制备方法, 其特征在于, 式 V 中, R^7 - R^{10} 为 H, R^1 - R^6 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1 - C_3 烷基。

14. 根据权利要求 9-13 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述 M 为镍。

15. 根据权利要求 9-14 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 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一种或多种;

所述有机硼化合物选自芳烃基硼和/或硼酸盐。

16. 根据权利要求 9-15 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述主催化剂在反应体系中的浓度为 0.00001-100mmol/L; 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(10-10000000):1; 当所述助催化剂为有机硼化合物时, 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。

17. 根据权利要求 9-16 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述链转移剂选自烷基铝、烷基镁和烷基锌中的一种或多种所述链转移剂与主催化剂中 M 的摩尔比为(0.1-2000):1。

18. 根据权利要求 9-17 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 式 II 所示的不饱和羧酸或式 II 所示的不饱和羧酸的衍生物在反应体系中的浓度为 0.01-6000mmol/L。

19. 根据权利要求 9-18 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 反应的条件包括: 反应的温度-50℃-50℃, 反应的时间为 10-200min。

20. 权利要求 1-8 中任一项所述的共聚物或权利要求 9-19 中任一项所述的制备方法制得的共聚物作为发泡材料的应用。