

申报	系列：教学科研 并重型
	专业：化学
	职称：副教授

## 业绩成果材料

（申报人的业绩成果材料包括论文、科研项目、获奖以及其他成果等）

单 位（二级单位） 材料与化学工程学院

姓 名 杨漾

材料核对人：

单位盖章：

核对时间：

华南农业大学制

[在此处键入]

---

## 目 录（模板）

### 一、教学研究业绩

无。

### 二、科研项目

1. 主持：关于国家自然科学基金青年科学基金《半夹心钪催化剂负载化及催化乙烯与非极性/极性烯烃共聚研究》项目的任务书 ..... 1
2. 主持：广东省区域联合基金-青年项目《茂基稀土催化剂的负载化及其催化乙烯-苯乙烯淤浆共聚合研究》项目的任务书 ..... 2
3. 主持：广州市青年博士“启航”项目《负载型茂稀土催化乙烯与非极性/极性烯烃淤浆聚合研究》的任务书..... 3
4. 主持：广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室开发课题《双核钛金属有机配合物催化 PET 解聚反应分子机理研究》合同书 ..... 4
5. 主持：关于与岳阳兴长石化股份有限公司合作横向项目《乙烯-丙烯共聚合制备自修复聚烯烃材料小试开发》技术开发（委托）合同 ..... 8
6. 主持：关于与万华化学（宁波）有限公司合作横向项目《茂金属聚乙烯（mPE）催化剂及聚合工艺开发》技术开发（委托）合同 ..... 26

### 三、论文、著作等

1. 检索证明 ..... 44
2. 以通讯作者发表本专业论文情况
  - 2.1. 学术论文《Synthesis of Functional Metallocene Polyethylene through Masking Free Copolymerization of Polar Monomer with Ethylene》首页 ..... 47

[在此处键入]

---

2.2. 学术论文《Metal Synergistic Dual Activation Enables Efficient Transesterification by Multinuclear Titanium Catalyst: Recycling and Upcycling of PolyesterWaste》首页 .....	48
2.3. 学术论文《Effect of chain microstructure on mechanical properties of metallocene LLDPE resins by using TREF×HT-GPC and TREF×SSA methods》首页 .....	49
2.4. 《Is the Triggering of PD-L1 Dimerization a Potential Mechanism for Food-Derived Small Molecules in Cancer Immunotherapy? A Study by Molecular Dynamics》首页 .....	50
3. 以第一作者发表本专业论文情况	
3.1. 学术论文《Making Polyisoprene Self-Healable through Microstructure Regulation by Rare-Earth Catalysts》首页 .....	51
3.2. 学术论文《Terpolymerization of Ethylene and Two Different Methoxyaryl-Substituted Propylenes by Scandium Catalyst Makes Tough and FastSelf-Healing Elastomers》首页 .....	52
3.3. 学术论文《Synthesis of Self-Healing Polymers by Scandium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Anisylpropylenes》首页 .....	53
3.4. 学术论文《Metal-catalyzed C-H activation for polymer synthesis and functionalization》首页.....	55

## 四、科研成果

### 1. 知识产权

#### 1.1. 日本特许厅 PCT 国际专利申请的再公布文件

[在此处键入]

---

《Production method for polar olefin polymer and copolymer.》W0/2018/168940 首页 .....	56
1.2. 日本特许厅 PCT 国际专利申请的再公布文件《Molded product comprising polarized olefin-based polymer and property thereof.》W0/2019/177110 首页 .....	57

## **五、其他业绩**

### 1. 指导学生学科竞赛

1.1. 第一届广东省大学生化学竞赛化学实验技能赛“三等奖” .....	58
--------------------------------------	----

### 2. 个人荣誉

2.1. 材料与能源学院 2022 年度教学效果优秀奖“一等奖” .....	59
2.2. 2025 材料与能源学院本科招生专业宣讲大赛“一等奖” .....	60

**【佐证材料切记与目录页所列页码对应，不要用图片格式的材料进行打印。】**



国家自然科学基金青年科学基金《半夹心钨催化剂负载化及催化乙烯与非极性/极性烯烃共聚研究》项目的任务书



项目批准号	22401099
申请代码	B0109
归口管理部门	
依托单位代码	51064208A0499-0932



国家自然科学基金  
资助项目计划书  
(包干制项目)

资助类别： 青年科学基金项目

亚类说明：

附注说明：

项目名称： 半夹心钨催化剂负载化及催化乙烯与非极性/极性烯烃共聚研究

资助经费： 30万元      执行年限： 2025. 01-2027. 12

负 责 人： 杨 漾      BRID： 02706. 00. 86751

通讯地址： 广东省广州市天河区五山路483号华南农业大学材料与能源学院应用化学系北楼239室

邮政编码： 833682      电      话： 15921516975

电子邮件： yyang@scau. edu. cn

依托单位： 华南农业大学

联 系 人： 唐家林      电      话： 020-85280070

填表日期： 2024年09月02日

广东省区域联合基金-青年项目《茂基稀土催化剂的负载化及其催化乙烯-苯乙烯淤浆共聚合研究》项目的任务书

受理编号: c232019102400000592

项目编号: 2023A1515110219

文件编号: 粤基金字(2024)4号

广东省基础与应用基础研究基金项目  
任务书

项目名称: 茂基稀土催化剂的负载化及其催化乙烯-苯乙烯淤浆共聚合研究

项目类别: 区域联合基金-青年基金项目

项目起止时间: 2023-11-01 至 2026-10-31

管理单位(甲方): 广东省基础与应用基础研究基金委员会

依托单位(乙方): 华南农业大学

通讯地址: 广东省广州市天河区五山路483号

邮政编码: 510642

单位电话: 020-85283435

项目负责人: 杨漾

联系电话: 15921516975



(广东科技微信公众号)



(查看任务书信息)



(受理纸质材料二维码)

广东省基础与应用基础研究  
基金委员会  
二〇二〇年制

广州市青年博士“启航”项目《负载型茂稀土催化乙烯与非极性/极性  
烯烃淤浆聚合研究》的任务书

任务书编号：2024A04J0037

广州市科技计划项目  
任务书

项目名称：	负载型茂稀土催化乙烯与非极性/极性烯烃淤浆聚合研究
承担单位：	华南农业大学
项目负责人：	杨漾
计划类别：	基础研究计划
专题名称：	2024年度基础与应用基础研究专题
支持方向：	青年博士“启航”项目
组织单位：	华南农业大学
起止时间：	2024-01-01 至 2025-12-31
主管处室：	基础研究处

广州市科学技术局制

二〇二四年

广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室开发课题《双核钛金属有机配合物催化PET解聚反应分子机理研究》合同书

附件:

项目编号: 2023-GDKLFIHMD-10

**广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室  
开放课题合同书**

课 题 名 称:	双核钛金属有机配合物催化 PET 解聚反应的分子机理研究
课题负责人:	杨漾
资 助 金 额:	5 万元
研 究 期 限:	2023 年 1 月 1 日至 2024 年 12 月 30 日
联 系 电 话:	15921516975
电 子 信 箱:	yyang@scau.edu.cn

广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室

2023 年 12 月 1 日



# 合同文本

## 一、研究目的、内容、形式和要求

### 研究目的

利用密度泛函理论 (DFT), 针对双核四酚氧基钛催化体系对 PET 进行催化解聚过程中的羰基配位活化、醇氧亲核进攻、酯交换等关键解聚步骤, 从分子层面上阐明双核四酚氧基钛配合物催化 PET 降解的反应机理。研究不同醇、催化剂的金属核数、以及不同金属中心, 在以上模拟过程中对过渡态、中间体的能量变化以及整体反应活化能的影响规律。为开发实用型高效解聚 PET 双核金属催化剂、及将该催化剂用于其他聚酯类材料的循环回收提供理论指导。

### 研究内容

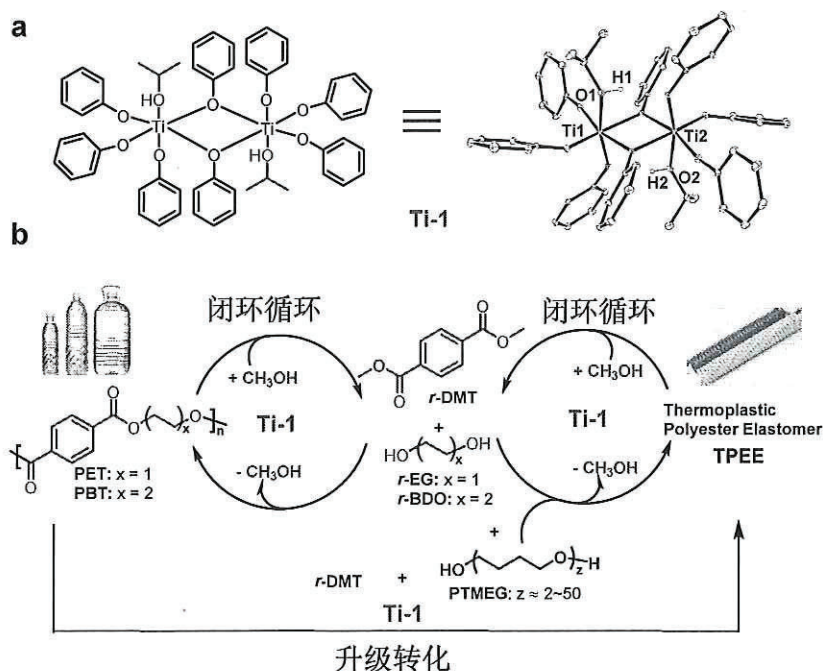


图 1. 双核四酚氧基钛催化剂及其催化 PET 闭环循环回收和升级转化

本项目合作方华南理工大学前沿软物质学院前期针对 PET 的催化醇解, 在生物体双金属水解酶的启发下, 设计开发了一种双核四酚氧基钛催化剂 (图 1a), 利用桥联两个金属中心的协同效应, 同时活化醇和酯键, 极大地提升聚酯材料的醇解速度, 降低溶剂的用量及循环降解周期, 实现了 PET 等聚酯塑料在常压、低温下的快速醇解, 有望应用于醇解回收废旧 PET 等通用聚酯的规模化生产。此外, 这类双金属催化剂可以进一步催化醇解所得单体 (对苯二甲酸甲酯) 和乙二醇/丁二醇再次发生聚合得到 PET 以及更高附加值的 PBT。该类催化剂还能将 PET 等废旧聚酯与其他单体通过酯交换再聚合的方式生成具有更高附加值的热塑性聚酯弹性体 (TPEE) 和可堆肥的生物降解材料 (PEAT 和 PBAT), 从而实现废弃物的高值化转化 (图 1b)。这类催化剂其原料廉价易得, 制备简单、性质稳定, 同时具有很高的催化活性, 能够满足科研和工业部门的需求, 有着广泛的应用前景。

为了阐明双核钛催化剂催化 PET 降解的机理, 本项目的研究内容如下:

- (1) 通过调整配体上的取代基设计合成单核、双核、四核钛金属有机催化剂。研究不同配体、催化剂核数、以及解聚条件对 PET 降解速率的影响规律。
- (2) 利用核磁氢谱、碳谱、扩散系数核磁共振 (DOSY)、元素分析、单晶 X-射线衍射等技术对解聚性能优异的催化剂、及活性中心进行系统结构表征, 分析金属中心与 PET 酯基官能团的相互作用和活性中心结构等, 为建立催化剂模型提供必要的参考数据。

(3) 将以上所得催化剂结构表征结果与解聚数据相结合,同时参考文献资料构建单核、双核、四核钛催化剂的催化模型,借助 Gaussian 09 和 Gaussian 16 软件,采用密度泛函理论(DFT)方法计算模型催化剂在 PET 解聚过程中羰基配位、醇氧亲和取代、酯交换等关键解聚步骤。利用实验结果验证模型的合理性,提出解聚机理。

通过计算机分子模拟,将上述机理应用于解释聚乳酸、聚己内酯、聚己内酰胺的催化解聚反应机理,为将双核钛催化剂用于其他聚酯、聚酰胺类材料的循环回收提供理论指导。

#### 研究形式和要求

乙方所进行的研究工作,应当在研究计划范围内进行,所取得的研究成果,应当是可以在本学科领域中具有先进水平的基础性或应用性研究成果,且必须在国内外重要学术期刊或学术会议上予以公开。

乙方在课题完成时,应向甲方提交《开放基金资助项目结题书》电子版及纸质版各 1 份,和反映本课题研究内容的所有论文原件 1 份,以及甲方要求乙方填写的其它必要表格。

#### 二、预期成果

实验室基本成果要求:( 每个项目至少发表 SCI/ EI/ ISTP 收录论文 1 篇,成果作者必须为课题负责人)

(1) 探明双核钛金属有机配合物催化 PET 解聚反应的分子机理研究机理,为催化剂的设计优化提供理论依据;

(2) 对原创的新型高效催化体系申请专利 1 件,对项目中获得的基础性科研成果,预期在催化或高分子科学领域的知名国际刊物上发表 SCI/ EI/ ISTP 收录论文 1 篇。

#### 三、进度安排

任务名称	起始/终止时间	任务负责人
研究催化剂的制备、配体结构、核数和解聚条件等对 PET 解聚反应的影响规律。对催化剂及其活性中心在溶液中和固体状态下的结构进行表征,确定计算机模拟的模型结构。	2023 年 1 月-2023 年 12 月	杨漾
结合催化剂表征结果和文献资料构建催化剂模型,借助 Gaussian 09 和 Gaussian 16 软件,采用密度泛函理论(DFT)方法计算模型催化剂在 PET、聚乳酸、聚己内酯、聚己内酰胺解聚过程中羰基配位、亲和取代、酯交换等关键解聚步骤。利用实验结果验证模型的合理性,提出解聚机理。为聚酯、聚氨酯类材料的催化循环回收的核心催化剂设计提供理论指导。发表 1-2 篇 SCI 论文,全面总结研究工作,完成结题报告。	2024 年 1 月-2024 年 12 月	杨漾

#### 四、经费管理

乙方应遵守甲方关于开放课题所制定的管理办法,合理使用经费。其开支范围包括实验室材料费、测试化验加工费、燃料动力支出、差旅费、文献出版费等。

利用本课题经费获取的资料归乙方所有。



课题结束后，课题结余的经费由甲方收回。

预算支出科目	金额 (万元)	备注
1、材料费：	2.0	
2、测试化验加工费：	2.5	
3、差旅费/会议费/国际合作交流费：	0.5	
4、出版/文献/信息传播/知识产权事物费：	0	
5、其它支出（管理费6%）		
合计	5	

## 五、成果归属

甲方有权在各种报表中将本课题取得的成果和发表的论文列入自己科研成果目录。

乙方发表论文时拥有署名权，但论文作者单位必须出现“广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室”字样（或英文：Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional and Intelligent Hybrid Materials and Devices）。鼓励乙方与甲方工作人员联合撰写论文，但必须将甲方作为自己的第二工作单位注明，以体现重点实验室开放与联合。乙方成果未能按上述规定标注的，验收时不计入成果。

乙方可在自己的后续工作中使用本研究的数据和结果，不需另外征得甲方同意。

## 六、验收

实验室将建立课题信用制度。课题结束时，由重点实验室学术委员会对乙方所提交的结题报告、发表成果进行审议，对项目完成质量进行评审。课题验收评为优秀者，下一批次开放课题申请可获得优先资助。

本合同一式四份，甲方三份，乙方一份。

甲方：（签章）广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室

主任：



签订日期：2024年 4 月 3 日

乙方：（单位签章）

课题负责人：



签订日期：2024年 4 月 2 日

岳阳兴长石化股份有限公司合作横向项目《乙烯-丙烯共聚合制备自修复聚烯烃材料小试开发》技术开发（委托）合同

合同编号：

## 技术开发（委托）合同

项目名称： 乙烯-丙烯共聚合制备自修复聚烯烃

材料小试开发

委托方（甲方）： 岳阳兴长石化股份有限公司

受托方（乙方）： 华南农业大学

签订时间： 2025 年 4 月

签订地点： 湖南省岳阳市

有效期限： 年 月 日至 年 月 日



## 填写说明

一、本合同为中华人民共和国科学技术部印制的技术开发（委托）合同示范文本，各技术合同认定登记机构可推介技术合同当事人参照使用。

二、本合同书适用于一方当事人委托另一方当事人进行新技术、新产品、新工艺或者新材料及其系统的研究开发所订立的技术开发合同。

三、签约一方为多个当事人的，可按各自在合同关系中的作用等，在“委托方”、“受托方”项下（增页）分别排列为共同委托人或共同受托人。

四、本合同书未尽事项，可由当事人附页另行约定，并可作为本合同的组成部分。

五、当事人使用本合同书时约定无需填写的条款，应在该条款处注明“无”等字样。

## 技术开发（委托）合同

委托方（甲方）： 岳阳兴长石化股份有限公司

住 所 地： 湖南省岳阳市云溪区

法定代表人： 王妙云

项目联系人： 周生远

通讯地址： 湖南省岳阳市岳阳兴长石化股份有限公司

电 话：                      电子邮箱：                     

受托方（乙方）： 华南农业大学

住 所 地： 广州市天河区五山路 483 号

法定代表人： 薛红卫

项目负责人： 杨漾 项目联系人： 杨漾

通讯地址： 广州市天河区五山路 483 号

电 话： 15921516975 电子邮箱： yyang@scau.edu.cn

本合同约定：甲方委托乙方研究开发乙烯-丙烯共聚合制备自修复聚烯烃材料小试开发项目，并支付研究开发经费和报酬，乙方接受委托并进行此项研究开发工作。双方经过平等协商，在真实、充分地表达各自意愿的基础上，根据《中华人民共和国民法典》及相关法律、法规的规定，达成如下协议，并由双方共同恪守。

## 第一条 委托开发内容及技术指标

### 1. 技术目标

甲方委托乙方开发乙烯-丙烯共聚合制备自修复聚烯烃材料小试技术，乙方为甲方研究开发具有自主知识产权的催化合成乙烯-丙烯自修复材料的催化剂和生产工艺，提供详细的项目技术资料，技术资料应具备重现性，包括但不限于该项目涉及的实验方法、原料试剂、工艺流程和参数、产品和催化剂的配方及详细制备（合成）方法、分析测试方法及甲方认为有必要提供的其它数据等。

乙方向甲方提交的成果，要求达到如下考核指标：

#### 催化剂性能及聚合物指标：

- (1) 开发所得聚合物分子量  $M_w$  大于 10 万，分子量分布 1.5~5.0，熔指 1~50 g/10min。弹性体材料断裂伸长率大于 500%。断裂强度 1~5 MPa。丙烯单体摩尔插入率 30%~70%。聚合温度 -20~60°C。聚合活性大于  $5000 \text{ g}_{\text{聚合物}} \cdot \text{g}_{\text{催化剂}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。
- (2) 开发所得聚合物的自修复性能：以膜材样品（尺寸以 1mm 厚 × 2mm 宽 × 12mm 长）为例，将样品完全剪断-断面重新接触，在室温或 50°C 下进行自动修复，一天内的断裂强度（stress）、断



裂伸长率 (strain) 均恢复到原始样品的 50% 以上。

(3) 其它双方在协商和项目推进过程中达成的相关指标。

## 2. 技术内容:

在合作期间, 甲乙双方每月须对研发方案进行充分交流, 在双方认可的研发方案下开展工作。乙方按照双方认可的研发方案完成以下 3 项工作, 同时提供相应技术资料:

(1) 第一阶段: 目标催化剂的合成及初步催化性能研究

设计合成共聚性能优异的系列茂金属催化剂, 初步探索其催化乙烯、丙烯聚合性能。

**阶段考核指标:** (a) 合成出具有较好共聚性能的茂金属催化剂 1-3 款, 给出优化的催化剂合成工艺。(b) 使用该催化剂进行乙烯/丙烯均聚、共聚反应研究和试验, 初步探索催化剂结构、助催种类、聚合反应条件等对乙烯/丙烯聚合行为的影响规律。

(2) 第二阶段: 茂金属催化乙烯-丙烯聚合工艺研究

针对第一阶段中催化性能优异的茂金属催化剂, 全面开展其催化乙烯与丙烯聚合工艺开发和优化。主要研究助催化剂种类及加量、聚合的温度、聚合压力、单体浓度、催化剂浓度、溶剂、反应时间等对乙烯与丙烯共聚的影响, 包括对活性、产物的分子量及分布、熔点的影响规律。筛选出优化的聚合工艺条件。

**阶段考核指标:** 研究出分子量  $M_w$  大于 10 万, 分子量分布 1.5~5.0, 熔

指 1~50 g/10min 的聚合物。丙烯单体摩尔插入率 30%~70%。聚合温度 -20~60°C。聚合活性大于  $5000 \text{ g}_{\text{聚合物}} \cdot \text{g}_{\text{催化剂}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(3) 第三阶段：乙烯-丙烯共聚物结构性能关系研究及目标自修复聚烯烃材料的定制合成；

针对第二阶段中合成的一系列乙烯-丙烯共聚物材料进行力学性能与自修复性能评价，根据评价情况优化聚合条件，以实现目标自修复聚烯烃材料的定制合成。

**阶段考核指标：**开发所得弹性体材料断裂伸长率大于 500%、断裂强度 1~5 MPa；自修复性能为：以膜材样品（尺寸以 1mm 厚×2mm 宽×12mm 长）为例，将样品完全剪断-断面重新接触，在室温或 50°C 下进行自动修复，一天内的断裂强度（stress）、断裂伸长率（strain）均恢复到原始样品的 50% 以上。

以上每一阶段性或突破性成果，甲方可派相关专业背景的人员入驻乙方实验室，乙方负责对甲方人员进行技术培训，以便甲方掌握本项目技术。若甲方无法重复实验，乙方应派研究人员到甲方指定地在甲方研究人员共同参与下按实验方案进行实验验证并重复出技术档案所述实验结果，对甲方研究人员提供必要的技术指导。

## 第二条 研究开发计划

1. 乙方应在本合同生效后 30 日内向甲方提交研究开发计划。研究开发计划应包括以下：详细研究内容及进度安排、项目研究人员及工作安排。

2. 乙方应按以下进度完成研究工作：

(1) 合同生效后 6 个月内，完成 第一条第2款第(1)项 工作。

(2) 合同生效后 18 个月内，完成 第一条第2款第(2)项 工作。

(3) 合同生效后 24 个月内，完成完成全部研究内容和任务，符合项目验收全部考核指标要求，提供相应技术资料向甲方申请验收。

3. 研究开发地点：

第一阶段的工作主要在广东省广州市华南农业大学完成；

第二阶段的聚合评价及材料合成实验在湖南岳阳市岳阳兴长新材料研究院进行；

第三阶段的聚合评价及材料合成实验在湖南岳阳市岳阳兴长新材料研究院完成，材料表征及测试主要在华南农业大学完成。

### **第三条 研究开发成果的交付及验收**

1. 乙方研究开发成果交付的形式及数量：

每季度向甲方提交电子版项目进展研究开发情况报告，向甲方提交符合对应要求的阶段性技术报告和项目完成后的技术总结报告。

内容：乙烯-丙烯共聚合制备自修复聚烯烃材料小试开发 项目工艺及优化参数资料。

资料：乙烯-丙烯共聚合制备自修复聚烯烃材料小试开发 项目技术总结报告。

专利：小试阶段 1 篇发明专利，由乙方提交技术底稿，由甲方办理申请事宜。



以上知识产权归属甲方，乙方团队享有著名权及法律规定的相应权利。

## 2. 乙方研究开发成果的验收

双方确定，按以下标准和方法对乙方完成的研究开发成果进行验收：

甲方派研究人员到乙方按实验方案进行实验验证并重复出技术档案所述实验结果，通过双方认可的检测手段达到考核结果之后，由甲方组织专家评审会议验收。

## 第四条 甲方向乙方提供的技术资料及协作事项

1. 技术资料清单（主要指技术指标要求文件及参考资料等）：

(1) 合同相应指标要求等双方技术沟通确认文件；

2. 提供工作条件：

(1) 第二、三阶段中进行乙烯-丙烯聚合的小试装置；

(2) 为在甲方做实验的乙方研究人员提供安全培训、操作培训、食宿条件等。

3. 提供上述工作条件和协作事项的时间及方式由双方商议确定。

4. 本合同履行完毕后或终止后，乙方应当立即将所有甲方提供的资料文件（包括原件及复制件、复印件、电子文件等）归还、删除或销毁，不得存留。若甲方认为有必要时，可以要求乙方出具确认书，保证已将上述资料全数返还、删除或销毁，乙方不得拒绝，经甲方另行书面同意的除外。

## 第五条 研究开发经费支付

1. 本项目研究开发经费总额人民币100万元（大写：壹佰万

元整，含税)，其中技术开发费用 100 万元。

2. 本项目研究开发经费分 3 期支付。

(1) 合同签署之后，乙方负责向所在地区的技术合同登记机构提出认定登记申请。若乙方获得技术合同认定登记证明，乙方需向甲方提供技术合同认定登记证明扫描版本，并开具免税增值税普通发票；不符合相关规定的，乙方向甲方开具增值税专用发票，税率 3%。甲方向乙方支付任何一笔款项前，乙方需提前向甲方开具相应金额的发票。如因乙方延迟开具发票，甲方付款期限相应顺延。发票内容均为技术开发费。

(2) 第 1 期款：合同生效后，乙方向甲方提供详细研究计划、技术合同认定登记证明和增值税发票，甲方向乙方支付启动研究开发经费 30 万元后，乙方须在合同生效后 6-12 个月内，完成第一条第 2 款第 (1) 项的工作，达到第一条第 2 款第 (1) 项的考核指标，提交项目该阶段的详细技术报告，并通过甲方的评估验收。

(3) 第 2 期款：乙方须在合同生效 12-18 个月内，完成第一条第 2 款第 (2) 项的工作。达到第一条第 2 款第 (2) 项的考核指标，提交项目该阶段的详细技术报告，并通过甲方评估验收，甲方向乙方支付第 2 期研究开发经费 30 万元。

(4) 第 3 期款：合同生效 24 个月内，乙方完成全部研究内容和任务，符合项目验收全部考核指标要求，提供项目技术总结报告并通过甲方结题验收后，甲方再向乙方支付研究开发经费 40 万元。

3. 本合同的研究开发经费由乙方以包干使用的方式使用。甲方有权利要求乙方每月交流一次项目的短期工作进展、每季度交流一次项目工作进



展并提供一份相应技术报告的方式检查乙方承担的研究开发任务执行情况，但不得妨碍乙方的正常工作。

4. 乙方利用研究开发经费所购置与研究开发工作有关的设备、器材、资料等财产，归乙方所有，合作期间甲方有无偿使用权。

5. 研究开发经费均拨付到乙方如下账户中：

开户名称： 工商银行广州五山支行 ；

开户银行： 广州市五山路 483 号 ；

银行账号： 3602002609000310520 ；

税 号： 124400004554165634 ；

地 址： 广州市天河区五山路 483 号 。

6. 甲方的开票信息如下：

开户名称： 岳阳兴长石化股份有限公司 ；

开户银行： 岳阳市建行长岭支行 ；

银行账号： 43001670066050001030 ；

税 号： 91430600186201870U ；

地 址： 岳阳市云溪区长岭 。

## 第六条

本合同的变更必须由合作各方协商一致，并以书面形式确定。但有下列情形之一的，合作一方或多方可以向其他合作方提出变更合同权利与义务的请求，其他合作方应当在 15 日内予以答复；逾期未予答复的，视为同意：

1. 作为当事人一方的法人已经终止或者作为当事人的一方公民死亡或者丧失行为能力;

2. 研究开发的标的被第三人公开;

3. 显失公平;

4. 国家重大产业计划调整。

## 第七条

在本合同履行中, 因出现在现有技术水平和条件下难以克服的技术困难, 导致研究开发失败或部分失败, 并造成合作一方或多方损失的, 合作各方约定各方当事人损失自负。

合作各方确定, 本合同项目的技术风险按各方共同认可的专家确认的方式认定。认定技术风险的基本内容应当包括技术风险的存在、范围、程度及损失大小等。认定技术风险的基本条件是:

1. 本合同项目在现有技术水平条件下具有足够的难度;
2. 一方在主观上无过错且经认定研究开发失败为合理的失败。

一方发现技术风险存在并有可能致使研究开发失败或部分失败的情形时, 应当在 7 日内通知其他合作方并采取适当措施减少损失。逾期未通知并未采取适当措施而致使损失扩大的, 应当就扩大的损失承担赔偿责任。

## 第八条

在本合同履行过程中, 因作为研究开发标的技术已经由他人公开 (包括以专利权方式公开), 合作一方或多方应在 7 日内通知其他合作方解除合

同。逾期未通知并致使其他合作方产生损失的，其他合作方有权要求予以赔偿。

## **第九条 权利和义务**

### **1. 甲方权利和义务**

1.1 甲方应按合同协调检查研究进展，组织验收项目成果；

1.2 要求乙方按约定完成并交付开发成果；

1.3 要求乙方提供相关的技术资料，对甲方相关技术人员进行必要的技术指导及培训，使其掌握本合同项下技术，甲方可以参与乙方的研究工作；

1.4 乙方未按进度完成阶段工作的（延期超过1年），双方协商未果，甲方有权终止项目，并停止支付开发费用；

1.5 按约定期限支付开发费用；

1.6 按约定提供技术资料、原始数据及协作事项；

1.7 及时进行阶段验收和总验收，接受技术开发成果；

1.8 其它约定：/。

### **2. 乙方权利和义务**

2.1 甲方逾期提供第二条所列内容时有权顺延交付开发成果；

2.2 要求甲方按约定支付开发费用；

2.3 全面履行合同内容，接受甲方的协调检查；

2.4 按照甲方要求提供下列书面材料：技术资料、原始数据；

2.5 合理使用开发费用，承担因不合理使用开发费用造成的费用损失；

2.6 未经甲方书面同意，不得将开发工作擅自转委托；



2.7 不得在向甲方交付开发成果之前，将开发成果转让给第三人；

2.8 交付开发成果后，为甲方指定的人员提供技术指导和培训、或提供与使用该开发成果相关的技术服务并承担相应的费用，使其掌握并熟练使用合同项下技术；

2.9 项目完成后，及时项目相关资料移交甲方，未经甲方书面同意不得复制或以任何方式留存；

2.10 定期书面向甲方提供开发费使用情况及开发进展情况；

2.11 其它约定：/。

### 3、联合培养

为保证项目开发过程团队技术得持续性和保密性，甲方和乙方商议，乙方推荐团队在读人员为甲方联合培养对象，甲方支付该对象学费及生活、差旅费，具体内容以联合培养三方商议另行约定。

4、项目期间开展的技术培训、技术服务等，甲方不再向乙方支付任何服务费。

## 第十条 保密条款

1. 未经甲方同意，乙方不得将保密信息以任何形式披露给与本项目无关的乙方人员和任何第三方；乙方就本项目的研发内容、研发过程、研究开发成果等发表文章、专著或以其他形式公开之前，需要征得甲方书面同意。

2. 本项目的签订及与项目相关内容均属于保密信息，未经甲方书面同意，乙方不得对外披露或公开宣传。

3. 乙方应当仅在实现本项目所必须的范围内允许乙方的管理人员、雇员、科研人员、专业咨询人员、学生等（以下简称“乙方人员”）知悉保密信息，且乙方应当保证已与上述乙方人员签订了保密协议并采取必要措施确保相关方履行保密义务。若乙方人员自乙方离职，则乙方应于相关人员离职前向其告知保密义务，其有义务仍需遵守本合同保密条款，对本合同项下“保密信息”承担保密义务。乙方应采取适当的保密措施确保保密信息管理受控、不被第三方窃取。

保密义务人违反保密义务或发生窃密事件时，乙方应及时通知甲方，并根据甲方的要求配合甲方采取民事、刑事程序追究违反保密义务人、窃密人的法律责任。

4. 上述保密义务自本合同生效之日起延续至甲方主动披露该等保密信息为止，且上述保密义务不受本合同履行完毕、解除、撤销或无效的影响（如果乙方先于本项目合同生效日之前获得/产生了保密信息，则保密期限从乙方实际获得/产生该保密信息之日起算）。

## **第十一条 知识产权**

1. 本合同项目下知识产权归甲方所有。若本研究开发协议有成果产生，无论是否达到申请专利的程度的，乙方均应通知甲方，并且向甲方提供相关的书面材料。甲方对上述成果拥有自行处置的权利。未经甲方书面同意，乙方不得将上述成果自行或授权任何第三方使用，也不得向任何第三方披露。

2. 甲乙双方均有享受本合同履行过程中由研发过程、研究开发成果或

与标的技术相关的论文所获得荣誉的权利。由此获得的奖励、荣誉证书等，甲乙双方均有署名权，原则上按双方对项目贡献排序，署名的先后顺序由双方友好协商确定。

## 第十二条 商业化权力

对研究所产生的任何知识产权或成果，甲方无需乙方授权或同意，有权自行决定：(a) 实施上述专利或技术；(b) 制造、使用和销售产品；(c) 授予第三方普通许可或独占许可，实施上述专利或技术，或制造、使用和销售产品。

## 第十三条 通知与送达

为有效履行本合同，合作各方确定，在本合同有效期内，甲方指定周生远为甲方项目联系人，乙方指定杨漾为乙方项目联系人：

1. 按照约定联系时间、联系方式和联系地点完成交办的相关工作；
2. 对该合同各条款相关事宜及时进行沟通；
3. 保证按约定和法律法规，以适当时间、方式、标准履行本合同。

一方变更项目联系人的，应当及时并以书面形式通知其他合作各方。未及时通知并影响本合同履行或造成损失的，应承担相应的责任。

## 第十四条

本合作各方确定，出现下列情形，致使本合同的履行成为不必要或不可能的，可以解除本合同；



1. 因发生不可抗力和技术风险;
2. 在合同履行中, 第三人公开相同的技术成果;
3. 国家重大产业政策调整致使技术合同无法履行。

## 第十五条

合作各方因履行本合同而发生的争议, 应协商、调解解决。协商、调解不成的, 确定按以下第 2 种方式处理:

1. 提交/仲裁委员会仲裁;
2. 依法向甲方所在地的人民法院起诉。

## 第十六条

本合同一式陆份, 甲方执贰份、乙方执肆份, 具有同等法律效力。

## 第十七条

本合同自各方授权代表签字盖章之日起生效, 至各方履行完毕在本合同下的义务之日起终止。

以下为签署页, 无正文。



甲方：岳阳兴长石化股份有限公司（盖章）

法定代表人 / 委托代理人：

（签名）

日期：

年 月 日



乙方：华南农业大学（盖章）

法定代表人 / 委托代理人：

（签名）

日期： 年 月 日





合同编号：HT 1100202510003509

## 技术开发（委托）合同

项目名称：茂金属聚乙烯（mPE）催化剂及聚合工艺开发

委托方（甲方）：万华化学（宁波）有限公司

受托方（乙方）：华南农业大学

签订时间：2025 年 10 月 3 / 日

签订地点：浙江宁波

有效期限：2025 年 10 月 3 / 日至 2029 年 4 月 30 日

# 技术开发（委托）合同

委托方（甲方）： 万华化学（宁波）有限公司

住 所 地： 宁波大榭开发区万华工业园内

法定代表人： 陈毅峰

项目联系人： 韩丙浩

通讯地址： 山东省烟台市经济开发区重庆大街 59 号

电 话： 13356961103 电子邮箱： bhhan@whchem.com

受托方(乙方)： 华南农业大学

住 所 地： 广州市天河区五山路 483 号

法定代表人： 薛红卫

项目负责人： 杨漾 项目联系人： 杨漾

通讯地址： 广州市天河区五山路 483 号

电 话： 15921516975 电子邮箱： yyang@scau.edu.cn



本合同甲方委托乙方研究开发茂金属聚乙烯(mPE)催化剂及聚合物工艺开发项目(以下简称“本项目”),并支付研究开发经费,乙方接受委托并进行此项研究开发工作。甲乙双方遵照国家有关法律法规,在平等自愿、诚实守信原则基础上,经协商一致,达成如下协议,以资共同遵守执行。

## 第一条 定义

1. 关联公司:相互间直接或间接持有其中一方的股权总和达到25%以上;直接或间接同为第三者所拥有或控制股权达到25%以上;一方的董事或经理等高级管理人员一半以上或有一名常务董事是由另一方所委派;对一方生产经营、交易具有实际控制的其他利益上相关联的关系。

2. 第三方:指除甲方母公司/子公司及其他关联公司之外的任何单位或个人。

3. 研究开发经费:指完成本合同研究任务,甲方拨付给乙方的研究开发经费和报酬,包括甲方派出人员在乙方实验场地工作发生的相关研究开发费用。

4. 本合同项下所称的“保密信息”包括但不限于:(1)在讨论、签订、执行本合同过程中所获悉的属于甲方的且无法自公开渠道获得的文件及资料(包括商业秘密、公司计划、运营活动、财务信息、技术信息、经营信息及其他保密信息);(2)与本项目有关的,以书面、口头、图形、电子或其他任何形式表现的信息,包括但不限于技术开发的内容、技术方案、技术指标、技术报告、研究开发成果、检验报告、检测报告、项目全部资料、数据、结果、产品、配方、材料、工艺、软件、程序、代码、模型、图纸、样品、设备、设计、计划、文档、研究开发记录。

## 第二条 研究开发项目要求

### 1. 技术目标

甲方委托乙方开发茂金属聚乙烯(mPE)催化剂及聚合工艺。并提供详细的项目技术资料,技术资料应具备重现性,包括但不限于该项目涉及的实验方法、原料试剂、工艺流程和参数、产品和催化剂的配方及详细制备(合成)方法、分析测试方法及甲方认为有必要提供的其它数据等。

乙方向甲方提交的成果,要求达到如下考核指标:

### 催化剂性能指标:

- (1) 聚合条件:淤浆聚合,乙烯压力(1.0-2.2)MPa,聚合温度(80-90)℃,聚合时间2小时。

- (2) 负载催化剂寿命大于 2 小时。
- (3) 乙烯与 1-己烯共聚活性大于 8000-15000g(PE)/g(cat)。
- (4) 催化剂粒径 D50:30-60  $\mu\text{m}$ , span 0.7-1.1。
- (5) 催化剂载体为常规市售产品, 可以进行大规模采购。
- (6) 输出乙烯/1-己烯共聚反应动力学研究报告及催化剂结构、负载条件、载体种类等对乙烯/1-己烯共聚行为的影响规律研究报告。
- (7) 交付三款满足上述指标的催化剂, 每款 10g, 且至少两款通过甲方小试评价。
- (8) 提供测试负载催化剂中硅羟基含量的测试方法, 对硅羟基进行定量分析其含量, 对硅羟基进行定性分析其种类。

#### 聚合物指标:

- (1) 聚合物共单体 1-己烯插入率: 7-10% (wt) 可调
- (2) 聚合物密度: 0.92-0.94g/cm<sup>3</sup> 可调
- (3) 聚合物粉料堆密度: 0.35-0.42 g/mL
- (4) 聚合物分子量:  $5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$  g/mol 可调
- (5) 分子量分布:  $5 > \text{PDI} > 3$
- (6) 聚合物粒径分布: 0.2~2mm。
- (7) 聚合物熔指: 0.1~10 g/10min 可调
- (8) 聚合物熔体流动比率 ( $I_{21}/I_2$ , 190℃) 30-55 可调
- (9) 催化剂小试聚合评价聚合物指标(1-8)对标竞品牌号埃能宝™2010、埃能宝™2703、埃能宝™2005、埃能宝™4002 中至少一款及埃奇得 XP6056、埃奇得 XP6026、埃奇得 XP8784 中至少一款
- (10) 输出茂金属聚乙烯聚合工艺的研究报告及茂金属聚乙烯 (mPE) 结构——性能关系研究报告;
- (11) 由甲方指定催化剂, 乙方开发催化剂负载工艺方法, 并具有良好的重现性, 批次合格率达到 98%。并且乙方提供 2 公斤催化剂 (本次催化剂制备的原料溶剂、载体、助催化剂及主催化剂由甲方提供)

#### 中试评价指标:

- (1) 甲方利用上述乙方提供的 2 公斤催化剂进行气相中试评价, 催化剂活性大于 8000g/g, 催化剂寿命大于 2h, 聚合物满足聚合物指标 (1-9) 项指标。



## 2. 技术内容:

在合作期间,甲乙双方每月须对研发方案进行充分交流,在双方认可的研发方案下开展工作。乙方按照双方制定的研发方案完成以下3项工作,同时提供相应技术资料:

### 第一阶段:竞品结构剖析

开展国外现有市场化产品结构性能的研究,探索聚合物结构——性能关系;

阶段考核指标:

竞品聚合物:埃能宝™2010、埃能宝™4002、埃奇得™S9272、埃奇得™1018、埃奇得™3518、埃奇得XP6056、国产1018

(1)对市场化产品结构性能的研究得到聚合物基本物性及力学性能:

催化剂活性中心金属种类、聚合物分子量及分子量分布、共单体种类及插入率、聚合物密度、熔融指数、透光性、拉伸强度、硬度、撕裂强度、冲击强度、落镖冲击强度、穿刺性能。

(2)输出聚合物结构——性能关系研究报告。

(3)聚合物长支链含量测试方法,并对竞品聚合物中的长支链进行表征

(4)聚合物熔体流动比率测试( $I_{21}/I_2$ ),并对竞品聚合物进行测试

(5)聚合物组成剖析(升温梯度淋洗)测试方法开发,对竞品聚合物进行组成剖析;对每个TREF级份再进行NMR、GPC、SSA等测试,提供更详细结构信息,如支链结构、共聚单体分布。

(6)完成上述(1-5)相测试方法汇编,并交付给甲方使用。

### 第二阶段:负载催化剂开发

负载型催化剂的制备工艺及乙烯/1-己烯共聚反应动力学研究,探索催化剂结构、负载条件、载体种类、聚合反应条件等对乙烯/1-己烯共聚行为的影响规律。

开展茂金属催化剂体系催化乙烯与1-己烯的性能进行评价。开展二氧化硅负载催化剂的制备和表征研究。详细研究负载的载体,负载催化剂制备的工艺条件对负载催化剂的结构形貌的影响。此基础上,开展负载催化剂催化乙烯与1-己烯聚合的性能评价。并达到第二条第1款催化剂性能指标。

### 第三阶段:茂金属聚乙烯聚合工艺的研究及茂金属聚乙烯(mPE)结构性能关系研究;

开展负载催化剂催化乙烯与1-己烯共聚合工艺的研究。主要研究助催化剂种类及加量、

聚合的温度、单体浓度、催化剂浓度、溶剂、反应时间等对乙烯与 1-己烯共聚合的影响，包括对活性、产物的分子量及分布、熔点的影响规律。筛选出优化的聚合工艺条件，在该工艺下催化剂性质满足第二条第 1 款催化剂性能指标，聚合物性质达到第二条第 1 款聚合物指标。此外，输出一篇相关研究专利，专利涵盖以上所有研究内容，专利权单独归甲方所有。

#### 第四阶段：茂金属聚乙烯催化剂气相中试评价

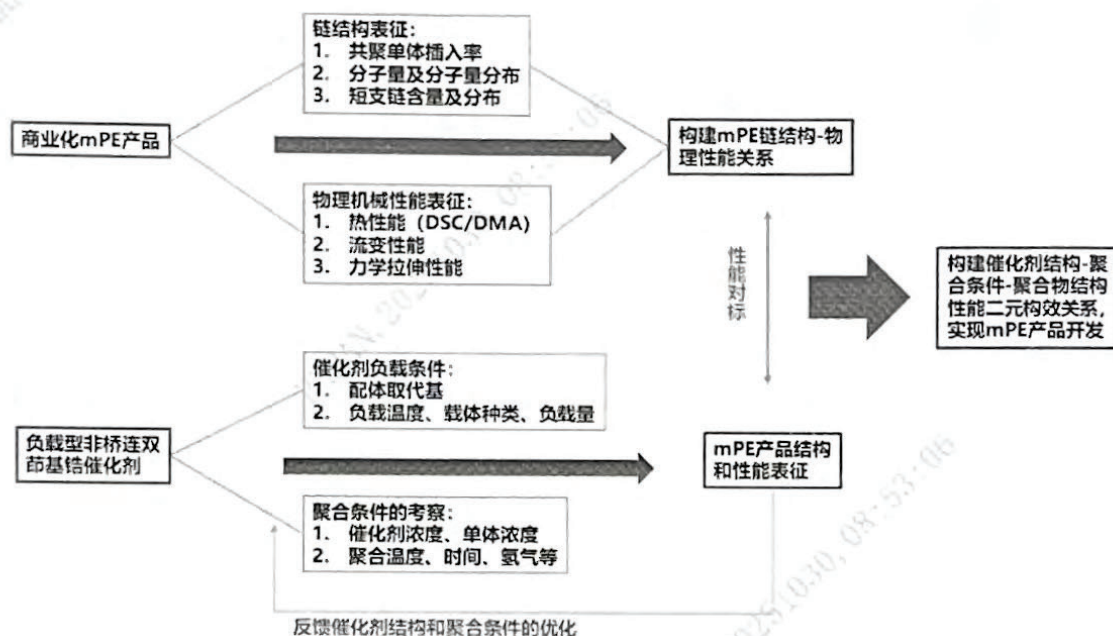
甲方使用乙方提供的 2 公斤级催化剂在甲方气相中试装置进行评价，催化剂性质满足第二条第 1 款催化剂性能指标，聚合物性质达到第二条第 1 款聚合物性能指标。

以上每一阶段性或突破性成果，甲方可派相关专业背景的实习人员入驻乙方实验室，乙方负责对甲方人员进行技术培训，以便甲方掌握本项目技术。而且以上每一阶段性或突破性成果均需甲方进行重复验证，并获得相同结果，若结果无法重复，则需乙方派研究人员到甲方指定地在甲方研究人员共同参与下按实验方案进行实验验证并重复出技术档案所述实验结果，并对甲方研究人员提供必要的技术指导。

#### 3. 技术方法和路线：

本项目拟采用文献报道 CGC 催化剂、取代二氯二茂锆催化剂等均相催化剂为基础，以 MAO 改性硅胶为载体对其进行负载化制备，结合目前的聚合工艺，进行乙烯淤浆聚合/共聚实验，从而筛选出优良的催化剂，并开发出合适的聚合工艺。对催化剂的制备及乙烯聚合条件进行探索（包括硅胶种类、负载温度、MAO 和催化剂负载量、助催用量和种类、共聚单体浓度、聚合时间、聚合温度、氢气等因素的影响），以获得最佳的聚合工艺条件。对所得聚合产物进行必要的表征，并与商业化的茂金属聚乙烯（mPE）产品进行比较，开发出适合工业生产并能达到国外水平的技术路线，具体的工艺路线如图所示。





### 第三条 研究开发计划

1. 乙方应在本合同生效后 30 日内向甲方提交研究开发计划。研究开发计划应包括以下主要内容：详细研究内容及进度安排、项目研究人员及工作安排。

2. 乙方应按以下进度完成研究开发工作：

(1) 合同生效后 18 个月内，完成 第二条第 2 款第一阶段、第二阶段工作。

(2) 合同生效后 24 个月内，完成 第二条第 2 款第三阶段工作。

(3) 合同生效后 30 个月内，完成全部研究内容和任务，符合项目验收全部考核指标要求，提供相应技术资料向甲方申请验收。

### 第四条 研究开发成果的交付及验收

1. 乙方研究开发成果交付的形式及数量：

每季度向甲方提交电子版项目进展研究开发情况报告，向甲方提交符合对应要求的阶段性技术报告和项目完成后的技术总结报告。

2. 乙方研究开发成果的验收

双方确定，按以下标准和方法对乙方完成的研究开发成果进行验收：甲方派研究人员到甲方指定地按实验方案进行实验验证并重复出技术档案所述实验结果，通过双方认可的检测手段达到考核结果之后，由甲方组织专家评审会议验收。



## 第五条 甲方向乙方提供的技术资料及协作事项

1. 技术资料清单（主要指技术指标要求文件及参考资料等）：

（1）合同相应指标要求等双方技术沟通确认文件；

2. 提供工作条件（主要指特定的原料和样品等）：

（1）CGC 催化剂、取代二氯二茂锆均相催化剂；

（2）商业化的国内外对标 mPE 聚合物产品。

3. 提供上述工作条件和协作事项的时间及方式由双方商议确定。

4. 本合同履行完毕后或终止后，乙方应当立即将所有甲方提供的资料文件（包括原件及复制件、复印件、电子文件等）归还、删除或销毁，不得存留。若甲方认为有必要时，可以要求乙方出具确认书，保证已将上述资料全数返还、删除或销毁，乙方不得拒绝，经甲方另行书面同意的除外。

## 第六条 研究开发经费支付

1. 本项目研究开发经费总额人民币 80 万元（大写：捌拾 万元整，含税）。本项目技术培训、技术服务费已包含在合同总价款内，甲方不再向乙方支付任何服务费。

2. 本项目研究开发经费分 4 期支付。

（1）合同签署之后，乙方负责向所在地区的技术合同登记机构提出认定登记申请。若乙方获得技术合同认定登记证明，乙方需向甲方提供技术合同认定登记证明扫描版本，并开具免税增值税普通发票；不符合相关规定的，乙方向甲方开具增值税专用发票，税率 3%。甲方向乙方支付任何一笔款项前，乙方需提前向甲方开具相应金额的发票。如因乙方延迟开具发票，甲方付款期限相应顺延。发票内容均为技术开发费。

（2）第 1 期款：合同生效后，乙方向甲方提供详细研究计划、技术合同认定登记证明和增值税发票，甲方向乙方支付启动研究开发经费 24 万元后，乙方须在合同生效后 18 个月内，完成第二条第 2 款 第一阶段、第二阶段的工作，达到相应的考核指标，提交项目该阶段的详细技术报告，并通过甲方的评估验收。

（3）第 2 期款：甲方向乙方支付第 2 期研究开发经费 26 万元后，乙方须在合同生效 24 个月内，完成第二条第 2 款 第三阶段的工作，达到相应的考核指标，提交项目该阶段的详细技术报告，并通过甲方评估验收。

（4）第 3 期款：甲方向乙方支付第 3 期研究开发经费 22 万元后，乙方须在合同生效 30 个月内，完成第二条第 2 款 第四阶段的工作，达到相应的考核指标，提交项目该阶段的详细技

术报告，并通过甲方评估验收。

(5) 第4期款：合同生效30个月内，乙方完成全部研究内容和任务，符合项目验收全部考核指标要求，提供项目技术总结报告并通过甲方结题验收后，甲方再向乙方支付研究开发经费8万元。

3. 本合同的研究开发经费由乙方以包干使用的方式使用。甲方有权利要求乙方每月交流一次项目的短期工作进展、每季度交流一次项目工作进展并提供一份相应技术报告的方式检查乙方承担的研究开发任务执行情况，但不得妨碍乙方的正常工作。

4. 乙方利用研究开发经费所购置与研究开发工作有关的设备、器材、资料等财产，归乙方所有，合作期间甲方有无偿使用权。

5. 研究开发经费均拨付到乙方如下账户中：

开户名称：工商银行广州五山支行；

开户银行：广州市五山路483号；

银行账号：3602002609000310520；

税 号：124400004554165634；

地 址：广州市天河区五山路483号。

6. 甲方的开票信息如下：

开户名称：万华化学（宁波）有限公司；

开户银行：工行宁波大榭支行；

银行账号：3901210009000110788；

税 号：913302017843277484；

地 址：山东省烟台市经济开发区重庆大街59号，0535-2026105。

## 第七条 技术指导和培训

双方确定，乙方应在向甲方交付阶段性和最终研究开发成果后，根据甲方的请求，为甲方指定的人员提供技术指导和培训，或提供使用该研究开发成果的技术服务，以便甲方充分掌握本项目技术。

1. 技术服务和指导内容：乙方需对甲方人员进行有关制备线性超低密度聚乙烯的催化剂合成、载体活化、催化剂负载、淤浆聚合工艺技术培训。

2. 地点和方式：根据需要另行商定。

3. 费用及支付方式：已经包含在合同总价款中。



## 第八条 乙方承诺和保证

1. 在本合同履行中，若作为研究开发标的技术已经由他人公开（公开方式包括但不限于以专利公布、论文发表），各方应在发现后七日内通知对方，由甲方决定是否继续履行合同。

2. 未经甲方书面同意，乙方不得将本合同项目部分或全部研究工作转让给第三人承担。

3. 本合同签订后，未经甲方书面同意，乙方不接受任何第三方关于研究开发标的技术相同或相似的研究开发任务委托，也不直接或间接参与第三方关于本项目研究内容相同或相似的项目开发。

4. 乙方保证承担本项目的乙方课题组人员完全告知与甲方存在的利益冲突情况，包括但不限于：（1）就本项目所涉及的技术已经或者计划与第三方开展任何形式的合作（合作形式包括技术许可、技术转让、技术合作开发/委托开发、技术入股等）；（2）乙方课题组人员有关联的公司（关联的形式包括但不限于控股/参股或担任董事/高级管理人员）已经或者计划开展与本项目所涉及的技术相同或类似的项目。

5. 未经甲方书面同意，乙方不得擅自使用、允许他人使用阶段性研究开发成果以及最终研究开发成果（以下简称“研究开发成果”）或者将研究开发成果转让、披露给任何第三方。

6. 乙方在研究开发标的技术过程中，应当注意及时记录、保存研发记录、实验记录等文件，按时整理并最终形成完整的研发文档；研发工作完成后，乙方应当全面梳理本项目所涉研发记录，整理归档并妥善、保密保管。若甲方有需要，乙方有义务无偿提供以上归档文件。

7. 乙方应当保证其交付给甲方的研究开发成果为利用自身技术能力、技术资料等研发产生，不侵犯任何第三人的合法权益。乙方保证在本项目研究工作开始前、本项目研究过程中及本项目验收前，检索、跟踪并分析国内外相关专利；若各方发现研究开发成果存在知识产权侵权风险，乙方应研究并提出规避及应对的策略，以书面方式及时向甲方报告，并按照双方协定对策，对本项目的研究开发成果进一步改进，以保证研究开发成果不会侵犯第三方知识产权，由此产生的费用由乙方承担。如研究开发成果无法改进时，乙方应根据甲方要求退还研究开发经费。

8. 本合同履行完毕后，如发生第三人指控甲方实施的技术侵权的，乙方应当承担由此带来的相应侵权后果。在发生针对甲方关于技术侵权索赔的情况下，乙方将有义务努力并尽快处理该诉讼或索赔，在该诉讼或索赔中并使甲方获得诉讼豁免。

乙方进一步保证其将根据甲方的选择，采取适当的措施解决因研究开发成果知识产权产生的问题，包括采取以下行动：



- (1) 乙方应为甲方及关联公司获取继续使用该研究开发成果的权利;
- (2) 乙方应改进研究开发成果, 以保证其不再侵犯第三方知识产权;
- (3) 在研究开发成果无法改进时, 乙方应根据甲方要求退还研究开发经费。

## 第九条 保密条款

1. 未经甲方同意, 乙方不得将保密信息以任何形式披露给与本项目无关的人或第三方; 乙方就本项目的研发内容、研发过程、研究开发成果等发表文章、专著或以其他形式公开之前, 需要征得甲方书面同意。

2. 本项目的签订及与项目相关内容均属于保密信息, 未经甲方书面同意, 乙方不得对外披露或公开宣传。

3. 乙方应当仅在实现本项目所必须的范围内允许乙方的董事、管理人员、雇员、科研人员、专业咨询人员、学生等 (以下简称“乙方人员”) 知悉保密信息, 且乙方应当保证已与上述乙方人员签订了保密协议。若乙方人员自乙方离职, 则乙方应于相关人员离职前向其告知保密义务, 其有义务仍需遵守本合同保密条款, 对本合同项下“保密信息”承担保密义务。

4. 上述保密义务自本合同生效之日起延续至甲方主动披露该等保密信息为止, 且上述保密义务不受本合同履行完毕、解除、撤销或无效的影响 (如果乙方先于本项目合同生效日之前获得/产生了保密信息, 则保密期限从乙方实际获得/产生该保密信息之日起算)。

## 第十条 知识产权

1. 甲方完全、单独享有本合同履行过程中产生研究开发成果及其相关的全部知识产权, 包括但不限于研究开发成果的使用权、获得收益权、转让权。

2. 甲方有权决定将前述研究开发成果以申请专利、作为技术秘密或其他形式进行保护, 乙方应当予以配合。甲方及其关联公司有权无偿使用本项目研究开发成果并享有完全的收益权。

3. 乙方理解并同意, 甲方及其关联公司有权为实施本合同下研究开发成果的目的而使用必要的乙方享有的本合同签订之前的知识产权, 且无须在本合同金额之外另行支付任何费用。

4. 甲乙双方均有享受本合同履行过程中由研发过程、研究开发成果或与标的技术相关的论文所获得荣誉的权利。由此获得的奖励、荣誉证书等, 甲乙双方均有署名权, 原则上按双方对项目贡献排序, 署名的先后顺序由双方友好协商确定。

## 第十一条 技术改进

1. 合同履行完毕后, 甲方及其关联公司有权在研究开发成果的基础上进行后续改进, 由此产生的全部衍生研究开发成果均由甲方及其关联公司完全、单独享有。



2. 合同履行完毕后, 若甲方要求乙方针对研究开发成果继续改进的, 由双方另行协商。

## 第十二条 风险责任的承担

在本合同履行过程中, 因出现在现有技术水平和条件下难以克服的技术困难, 导致研究开发不能达成本合同预定技术目标的, 乙方发现前述可能致使研究开发失败或部分失败的情形时, 应当在 30 日内通知甲方, 并采取适当措施减少损失。经由双方共同评估确认或者由双方认可的第三方进行评估确认, 确属现有技术水平和条件下难以克服的技术困难致使不能达成本合同预定技术目标的, 甲方不再继续支付下一期研究开发经费, 乙方退回结余的研究经费后合同终止。

## 第十三条 通知与送达

1. 双方确定, 在本合同有效期内, 甲方指定 韩丙浩 为甲方项目联系人, 乙方指定 杨漾 为乙方项目联系人。项目联系人承担以下责任:

- (1) 联系业务、催促项目实施、催付开发经费等;
- (2) 发送或接收相应技术资料、技术报告等;
- (3) 组织安排双方技术交流和项目验收工作等。

2. 任何一方在本合同下向另一方发出的所有通知、请求、要求、指示或其他通信 (以下简称“通知”) 应当采用书面形式, 并通过当面递交、邮递、传真或电子邮件等方式送达, 一方以前述方式向上述项目联系人的通讯方式和地址 (或其他可以确认的方式和地址) 发送、接收及确认的通知及内容视为本方发送、接收及确认, 具有法律效力并承担法律责任。

3. 任何一方的项目联系人和其通讯方式、地址发生变化时, 应当在该变更发生后及时通知另一方, 否则另一方在收到变更通知前向其原通讯方式和地址发送的通知视为有效通知。

## 第十四条 变更、撤销和终止

1. 除非另行协商一致, 任何一方均不得擅自对本合同作任何单方变更。如一方有变更建议, 应以书面形式通知另一方, 经协商一致后签署补充协议作为本合同的组成部分。

2. 有下列情形之一的, 合同一方即可立即单方解除本合同:

- (1) 因不可抗力, 不能实现本合同目的;
- (2) 合同一方发生破产、清算等情况, 丧失履约能力;
- (3) 合同一方有其他严重违约行为, 导致本协议目的无法实现。

## 第十五条 违约责任

1. 若乙方未能按合同规定日期或计划进度完成研究开发任务, 乙方须与甲方协商延长期

限或调整计划，但总体延期不得超过3个月。超过3个月的，甲方有权解除合同。

2. 若本项目已达到阶段性或最终研究成果的考核指标，经甲方催告后，乙方仍未在 30 日内提交阶段性或最终研究开发成果的，甲方有权解除合同，并要求乙方退还甲方已支付的研究开发经费。

3. 若乙方违反本合同规定的保密条款、知识产权条款、乙方的承诺与保证，甲方有权要求乙方退还甲方已支付的研究开发经费，乙方还应当赔偿由此给甲方造成的损失。

4. 若乙方在本合同生效后拒不履行合同义务或单方面要求终止合同的，乙方须退还甲方已经支付的研究开发经费。

5. 若甲方因公司战略发生重大变化，在通知乙方后有权单方解除合同，甲方已付的研究开发经费，乙方不予退还。甲方无需承担其他责任。

## 第十六条 争议解决

双方因履行本合同而发生的争议，应友好协商、调解解决。协商、调解不成的，依法向甲方住所地有管辖权的人民法院起诉。

## 第十七条 其他约定

1. 本合同一式 4 份，甲方持 2 份，乙方持 2 份，具有同等法律效力。

2. 本合同经双方盖章后生效。

3. 本合同中某一条款无效不应影响本合同其他部分条款的有效性。针对无效条款涉及事宜各方应友好协商达成新的条款。

4. 本合同解除或终止后，保密条款、知识产权条款、违约责任条款、争议解决条款和双方未了的债权和债务不受影响，并且守约方有权提出索赔。

5. 承担本项目的乙方课题组人员应遵守本合同所有条款，承担本项目的乙方课题组人员的承诺书见合同附件。本合同附件与本合同具有同等法律效力。

以下为签署页，无正文。



甲方：万华化学（宁波）有限公司



法定代表人或授权代表：

日期：

2025.11.3

乙方：华南农业大学

法定代表人或授权代表：

日期：

薛红已

BHIAN, 20251030, 08:53:09

BHIAN, 20251030, 08:53:09

BHIAN, 20251030, 08:53:09

BHIAN, 20251030, 08:53:09

BHIAN, 20251030, 08:53:09

BHIAN, 20251030, 08:53:09

1030, 08:53:09



合同附件 1:

承担本项目的乙方课题组人员分工安排

序号	姓名	公民身份证号码	学历	职称	职务	专业	在本项目中分工
1	杨漾	430302198801140288	博士	副教授	无	应用化学 (均相催化与烯烃聚合)	制定技术路线,负责项目的具体实施,与万华化学股份有限公司的汇报和联络等
2	金玉龙	430502198808191011	博士	副教授	无	化学工程 (聚烯烃催化与多项催化)	技术指导,包括技术路线和技术方向的指定及实施
3	黄文龙	440182200007251813	博士研究生在读	无	无	化学工程	筛选工业化催化剂,开展聚合实验以及产物结构性能结构的表征,并与市场的产品进行对比
4	陆舒颖	440981200108093524	硕士研究生在读	无	无	材料工程	筛选工业化催化剂,开展聚合实验以及产物结构性能结构的表征,并与市场的产品进行对比

合同附件 2:

## 承诺书

承担本项目的乙方课题组人员承诺已经完全告知与甲方存在的利益冲突情况，包括但不限于：（1）就本项目所涉及的技术已经或者计划与第三方开展任何形式的合作（合作形式包括技术许可、技术转让、技术合作开发/委托开发、技术入股等）；（2）有关联的公司（关联的形式包括但不限于控股/参股或担任董事/高级管理人员）控股/参股或担任董事/高级管理人员）已经或者计划开展与本项目所涉及的技术相同或类似的项目。

无论任何情况下，包括从乙方离职后，承担本项目的乙方课题组人员应遵守本合同保密条款，对本合同项下“保密信息”承担保密义务。

承担本项目的乙方课题组人员承诺将认真履行本合同的保密条款、知识产权条款及违约责任条款，及本合同、附件的其他所有条款。如承担本项目的乙方课题组人员违反本合同中相关条款的规定，甲方有权追究其法律责任。

承担本项目的乙方课题组人员（签字）：

杨蓓 金玉龙  
陆舒颖 黄文龙

(以下由技术合同登记机构填写)

[illegible]

2. 登记材料: (1) \_\_\_\_\_

(3) \_\_\_\_\_

3. 合同类型: \_\_\_\_\_

4. 合同交易额: \_\_\_\_\_

5. 技术交易额: \_\_\_\_\_

经办人:

年 月 日



SCAULIB202625461

检索证明

根据委托人提供的论文材料，委托人华南农业大学材料与化学工程学院 杨漾(学科类型:自然科学) 8 篇论文收录情况如下表。

序号	论文名称	发表刊物及发表的年月卷期/页码等	作者排名	论文等级	作者文中单位	收录情况	影响因子	中科院大类分区	引用
1	Synthesis of Functional Metallocene Polyethylene through Masking Free Copolymerization of Polar Monomer with Ethylene	MACROMOLECULES 出版年: 2025 出版日期: JUL 22 卷期: 58 14 页码: 7136-7149 文献类型: Article	共同通讯作者	T2 类	华南农业大学	SCI	IF2-year=5.2 IF5-year=5.2 (2024)	化学 1 区 Top 期刊: 是 OA 期刊: 否 (2025)	SCI 核心合集 总引: 1
2	Metal Synergistic Dual Activation Enables Efficient Transesterification by Multinuclear Titanium Catalyst: Recycling and Upcycling of Polyester Waste	ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION 出版年: 2025 出版日期: JUN 24 卷期: 64 26 页码: - 文献号: e202505024 文献类型: Article	共同通讯作者	T2 类	华南农业大学	SCI	IF2-year=16.4 IF5-year=16.4 (2024)	化学 1 区 Top 期刊: 是 OA 期刊: 否 标注: Meta- (2025)	SCI 核心合集 总引: 11
3	Effect of chain microstructure on mechanical properties of metallocene LLDPE resins	POLYMER TESTING 出版年: 2024 出版日期: AUG 卷期: 137 页码: -	共同通讯作者 (倒数第一)	A 类	华南农业大学	SCI	IF2-year=6.0 IF5-year=5.5 (2024)	材料科学 2 区 Top 期刊: 否 OA 期刊: 是 (2025)	SCI 核心合集 总引: 1

	by using TRF-XHT-GPC and TRF-XSSA methods	文献号: 108508 文献类型: Article							
4	Is the Triggering of Pd-L1 Dimerization a Potential Mechanism for Food-Derived Small Molecules in Cancer Immunotherapy? A Study by Molecular Dynamics	INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES 出版年: 2023 出版日期: JAN 卷期: 24 2 页码: - 文献号: 1413 文献类型: Article	共同通讯作者 (倒数第一)	A类	华南农业大学	SCI	IF2-year=4.9 IF5-year=5.6 (2023)	生物学 2区 Top 期刊: 否 OA 期刊: 是 (2023)	SCI 核心合集 总引: 11
5	Making Polyisoprene Self-Healable through Microstructure Regulation by Rare-Earth Catalysts	ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION 出版年: 2022 出版日期: OCT 17 卷期: 61 42 页码: - 文献号: e202210023 文献类型: Article	共同第一作者	T2类	日本理化学研究所	SCI	IF2-year=16.6 IF5-year=15.3 (2022)	化学 1区 Top 期刊: 是 OA 期刊: 否 (2022)	SCI 核心合集 总引: 27
6	Terpolymerization of Ethylene and Two Different Methoxyaryl-Substituted Propylenes by Scandium Catalyst Makes Tough and Fast Self-Healing Elastomers	ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION 出版年: 2021 出版口期: DEC 6 卷期: 60 50 页码: 26192-26198 文献类型: Article	第一作者	T2类	日本理化学研究所	SCI	IF2-year=16.823 IF5-year=15.311 (2021)	化学 1区 Top 期刊: 是 OA 期刊: 否 (2021)	SCI 核心合集 总引: 58

7	Synthesis of Self-Healing Polymers by Scandium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Anisylpropylenes	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 出版年: 2019 出版日期: FEB 20 卷期: 141 7 页码: 3249-3257 文献类型: Article	共同第一作者	T2 类	日本理化学研究所	SCI	IF2-year=14.612 IF5-year=14.549 (2019)	化学 1 区 Top 期刊: 是 (2019)	SCI 核心合集 总引: 179
8	Metal-catalyzed C-H activation for polymer synthesis and functionalization	COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS 出版年: 2018 出版日期: DEC 1 卷期: 376 页码: 506-532 文献类型: Review	第一作者	T2 类	日本理化学研究所	SCI	IF2-year=13.476 IF5-year=13.361 (2018)	化学 1 区 Top 期刊: 是 (2018)	SCI 核心合集 总引: 70

说明: 论文等级和中科院大类分区按《华南农业大学学术论及评价方案(试行)》划分。

报告免责声明: 如未盖章, 报告无效





# Synthesis of Functional Metallocene Polyethylene through Masking Free Copolymerization of Polar Monomer with Ethylene

Yidan Cheng,<sup>1</sup> Wenlong Huang,<sup>1</sup> Yutao Chen,<sup>1</sup> Weihuan Kong, Shuai Zhang, Jiahui Huang, Yingjie Zhang, Yang Yang,\* Shangtao Chen,\* and Haobing Wang\*



Cite This: *Macromolecules* 2025, 58, 7136–7149



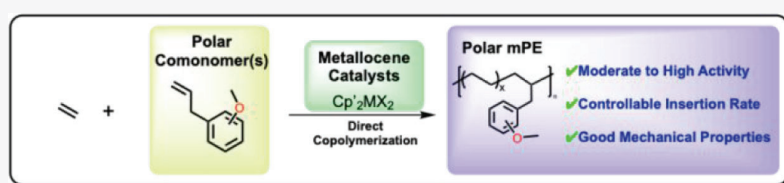
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



**ABSTRACT:** Metallocene polyethylene (mPE) is a high-performance polyolefin that is renowned for its exceptional material properties. Although polar functionalization of mPE can improve surface characteristics and expand its applications, conventional synthesis methods face challenges due to the poisoning effect of polar monomers on metallocene catalysts. In this study, we present a direct metallocene-catalyzed copolymerization of ethylene with oxygen- and nitrogen-containing polar monomers bypassing the need for masking reagents. Integrated experimental and computational analyses reveal that heteroatom interactions with the metallocene center do not deactivate the catalyst; rather, they fine-tune copolymerization behavior, influencing monomer insertion rates, catalytic activity, and molecular weight. Using titanocene [Ti(Cp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], we synthesized ethylene/anisyl propylene (AP) copolymers with adjustable polar monomer incorporation (0–32 mol %). Meanwhile, a zirconocene catalyst [Zr(CpMe<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] produced high-molecular-weight functional plastics (e.g., 4.5 mol % AP, *M<sub>n</sub>* = 370 kDa). The resulting polar mPE copolymers exhibited tailored surface and mechanical properties, highlighting their potential as advanced polyolefin-based adhesives and engineered plastic materials.

## INTRODUCTION

Metallocene polyethylene (mPE), synthesized via single-site metallocene-catalyzed ethylene (co)polymerization, represents a high-performance polyolefin with a precisely controlled microstructure and narrow molecular weight distribution. These structural advantages endow mPE with superior mechanical properties—including enhanced tensile strength, puncture resistance, and optical clarity—driving its widespread adoption in packaging, healthcare, construction, and agriculture. The global mPE market, valued at USD 21.82 billion in 2024, is projected to reach USD 27.35 billion by 2029.<sup>1</sup> However, the inherent nonpolarity of mPE limits its compatibility with polar substrates, restricting applications requiring adhesion, barrier performance, or polymer blending.<sup>2–11</sup>

Introducing polar functionalities into mPE could address these limitations, while unlocking new market opportunities. Direct copolymerization of ethylene with polar monomers using metallocene catalysts is the most efficient synthetic route.<sup>19–51</sup> Yet, conventional Group 4 metallocenes (e.g., Ti, Zr) are highly susceptible to Lewis acid–base interactions with polar groups, leading to catalyst deactivation, suppressed comonomer incorporation, and reduced molecular weights (Scheme 1A).<sup>12–17</sup> To mitigate this, masking reagents such as

trialkylsilyl compounds<sup>18–28</sup> or aluminum alkyls<sup>29–41</sup> are often employed (Scheme 1B). For example, Kaminsky et al. demonstrated that a sterically hindered fluorenyl-based zirconocene (Ph<sub>2</sub>Si(OctHFlu)(Ind)ZrCl<sub>2</sub>) outperformed bisindenyl zirconocene in copolymerizing ethylene with protected 2,7-octadienyl methyl ether, yielding ether-functionalized mPE with residual double bonds for further modification.<sup>29</sup> Imuta et al. reported the copolymerization of aluminum alkyl-protected allyl alcohol with ethylene by using dimethylsilyl-bridged metallocene (Me<sub>2</sub>Si(Flu)(Ind)ZrCl<sub>2</sub>), leading to the formation of predominant end-site-selective alcohol-functionalized polyethylene with high activity, high molecular weight, and high polar monomer uptake at high temperature.<sup>33</sup>

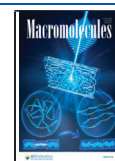
Alternative strategies leverage rare-earth-metal catalysts, where polar monomer coordination enhances copolymerization efficiency. Cui, Hou, and Marks pioneered this approach,

**Received:** April 6, 2025

**Revised:** June 27, 2025

**Accepted:** June 30, 2025

**Published:** July 9, 2025





Dual Activation Hot Paper

 How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202505024  
 doi.org/10.1002/anie.202505024

学术论文2首页 (T2类) -IF = 16.6

# Metal Synergistic Dual Activation Enables Efficient Transesterification by Multinuclear Titanium Catalyst: Recycling and Upcycling of Polyester Waste

 Zuowen Shi, Hao Jiang, Can Xue, **Yang Yang,\*** Zhaomin Hou,\* and Haobing Wang\*

**Abstract:** Developing highly efficient and selective catalysts for chemical recycling and upcycling of plastic waste is essential for establishing a sustainable plastics economy and reducing environmental impact. Here, we report a novel tetranuclear titanium catalyst that enables highly efficient transesterification reactions of esters and polyesters. Detailed experimental and computational studies have revealed that a bi-titanium framework facilitates a dual activation mechanism, activating both alcohol and ester simultaneously, thereby significantly enhancing the transesterification process. This catalyst demonstrated exceptionally high activity in the methanolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) with an activity up to  $1.9 \times 10^7 \text{ g}_{\text{PET}} \text{ mol}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  at 0.005 mol% catalyst loading, producing polymerizable dimethyl ester and glycol monomers. Additionally, it effectively catalyzed the re-polymerization of the recovered monomers, yielding the original polyester with high molecular weight and thereby achieving an ideal circular economy for commodity polyesters. Furthermore, this catalyst can also be utilized for the efficient upgrading of PET waste via transesterification with 1,4-butanediol, polybutylene adipate, and poly(tetramethylene ether glycol), yielding engineering plastic, biodegradable polyester, and thermoplastic elastomer, respectively.

## Introduction

Plastics are the most consumed synthetic materials, valued for their low cost, lightweight, ease of processing, and long-lasting desirable properties.<sup>[1–6]</sup> In 2021, the world plastic production reached 390 million metric tons.<sup>[7]</sup> However, only 8.3% of

consumed plastics are recycled,<sup>[7]</sup> with the majority ending up in landfills or incinerators, significantly contaminating the environment and increasing greenhouse gas emissions.<sup>[8–11]</sup> To address this challenge, substantial efforts have been made over the past 20 years to develop direct recycling<sup>[12–14]</sup> and upcycling<sup>[15–17]</sup> strategies that convert discarded plastic wastes into virgin materials or value-added products.<sup>[18–26]</sup> Despite these advancements, cost-effective technologies for closed-loop chemical recycling and upcycling of plastics still face challenges regarding energy and chemical efficiency.<sup>[27,28]</sup>

Poly(ethylene terephthalate) (PET) is the most produced and consumed polyester plastic, with approximately 100 million metric tons produced globally from fossil resources. PET's high resistance to microbial degradation in the environment has contributed to significant plastic pollution, posing serious risks to ecosystems. Currently, the reuse of discarded PET primarily focuses on the physical recycling of food-grade products, such as drinking bottles. However, during this process, additives and contaminants often lead to downcycled materials with diminished quality and utility. For many PET products, including dyed clothing, blended fibers, and mixed plastics, physical recycling is inefficient due to the large quantities of additives present. In contrast, chemical treatments for PET waste, such as hydrolysis,<sup>[29–32]</sup> alcoholysis,<sup>[33–38]</sup> hydrogenation,<sup>[39]</sup> and pyrolysis,<sup>[40]</sup> can effectively degrade PET into monomers, which can then be used to produce virgin polymers. Among these strategies, catalytic transesterification of PET offers a promising approach for complete recycling and upcycling when using efficient catalysts. For example, methanolysis of PET can yield dimethyl terephthalate (DMT) and ethylene glycol (EG) monomers, which provide distinct advantages for ease of separation and purification, as well

[\*] Z. Shi, H. Jiang, C. Xue, Prof. H. Wang

Advanced Institute for Soft Matter Science and Technology (AISMST), School of Emergent Soft Matter, State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China  
 E-mail: haobingwang@scut.edu.cn

Prof. Y. Yang, Prof. H. Wang  
 Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional and Intelligent Hybrid Materials and Devices, Guangdong Basic Research Center of Excellence for Energy and Information Polymer Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China  
 E-mail: yyang@scau.edu.cn

Prof. Y. Yang  
 Key Laboratory of Advanced Materials for Facility Agriculture, Ministry of Agriculture, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510630, China

Prof. Z. Hou  
 Advanced Catalysis Research Group, RIKEN Center for Sustainable Resource Science, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan  
 E-mail: houzu@riken.jp

Prof. Z. Hou  
 Organometallic Chemistry Laboratory, RIKEN Cluster for Pioneering Research, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

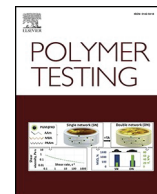
Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer Testing

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/polytest](http://www.elsevier.com/locate/polytest)



# Effect of chain microstructure on mechanical properties of metallocene LLDPE resins by using TREF×HT-GPC and TREF×SSA methods

Xuantian Long<sup>a,b</sup>, Xiaodie Jiang<sup>a,b</sup>, Yichen Zhang<sup>a,b</sup>, Lingqian Zhong<sup>a,b</sup>, Yulong Jin<sup>a,b</sup>,  
Xiaoqiong Xie<sup>c</sup>, Bo Wu<sup>c</sup>, Boping Liu<sup>a,b,\*\*</sup>, Yang Yang<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510630, PR China

<sup>b</sup> Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, Guangzhou, 510630, PR China

<sup>c</sup> National Industrial Innovation Center of Polymer Materials Co., Ltd, Guangzhou 510663, PR China

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Metallocene LLDPE

Preparative TREF

TREF×HT-GPC

TREF×SSA

Structure-properties relationship

## ABSTRACT

Analyzing commodity metallocene linear low-density polyethylene (mLLDPE) for its chain structure and mechanical performance is crucial for developing high-value polyethylene products. This paper concentrates on the cross-fractionation analysis of two mLLDPE samples (A and B) with similar comonomer incorporation, density, melting index, and molecular weight but different mechanical properties. The mLLDPE products were fractionated by preparative temperature rising elution fractionation (P-TREF), and the P-TREF fractions were further analyzed by successive self-nucleation and annealing (SSA) as well as the high temperature gel permeation chromatography (HT-GPC). The TREF × SSA and TREF × HT-GPC cross-fractionation techniques provided detailed information on molecular structure, especially the methylene sequence distribution and short-chain branch distribution. This elucidated the impact of internal chain structures on their mechanical properties. After TREF classification, sample B exhibited a much broader quality distribution than that of sample A. The TREF × HT-GPC results showed that the preference of the 1-hexene comonomer incorporation into long chains causes more entanglements in the inter-lamellar region and thus benefits sample B's elasticity and toughness. The TREF × SSA test revealed that the presence of more thick lamellae in sample A explained the larger bending modulus and higher stiffness. Three-dimensional maps of molecular weight, elution temperature, and relative concentration of all fractions were established using TREF data together with HT-GPC and SSA data, which directly visualized the subtle differences in the molecular microstructure between the two samples.

## 1. Introduction

The discovery of metallocene/methyl aluminoxane (MAO) catalyst systems by Professor Kaminsky's team approximately 40 years ago revolutionized olefin polymerization due to the ultrahigh ethylene polymerization activity and being able to tailor the structure, the tacticity, and the stereoregularity of polyolefins in a way which has not been achieved before [1]. These catalysts are pivotal in producing metallocene linear low-density polyethylene (mLLDPE), a copolymer synthesized by the copolymerization of ethylene with  $\alpha$ -olefins. The mLLDPE is renowned for its exceptional impact strength and sealability

when compared to conventional LLDPE resins. These properties were achieved mainly by improved control over the locations of the short-chain branches (SCB) in the polyethylene chain [2]. Particularly, mLLDPE with  $\alpha$ -olefin as comonomer exemplifies the exceptional copolymerization ability and molecular design capabilities of metallocene catalysts, enabling the flexible adjustment of molecular mass distribution and monomer incorporation [3–7]. Such flexibility significantly enhances the quality of standard polyethylene films and facilitates film thinning, making mLLDPE increasingly popular in various applications including agricultural films, heavy packaging bags, freezer packaging, snack packaging, and flexible packaging.

\* Corresponding author. Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou, 510630, PR China.

\*\* Corresponding author. Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou, 510630, PR China.

E-mail addresses: [boping@scau.edu.cn](mailto:boping@scau.edu.cn) (B. Liu), [yyang@scau.edu.cn](mailto:yyang@scau.edu.cn) (Y. Yang).

<https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2024.108508>

Received 11 April 2024; Received in revised form 20 June 2024; Accepted 1 July 2024

Available online 2 July 2024

0142-9418/© 2024 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).





Article

# Is the Triggering of PD-L1 Dimerization a Potential Mechanism for Food-Derived Small Molecules in Cancer Immunotherapy? A Study by Molecular Dynamics

Xiaoyan Wu , Na Wang, Jianhuai Liang , Bingfeng Wang , Yulong Jin , Boping Liu \* and Yang Yang \*

Key Laboratory for Bio-Based Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510630, China

\* Correspondence: boping@scau.edu.cn (B.L.); yyang@scau.edu.cn (Y.Y.)

**Abstract:** Using small molecules to inhibit the PD-1/PD-L1 pathway is an important approach in cancer immunotherapy. Natural compounds such as capsaicin, zucapsaicin, 6-gingerol and curcumin have been proposed to have anticancer immunologic functions by downregulating the PD-L1 expression. PD-L1 dimerization promoted by small molecules was recently reported to be a potential mechanism to inhibit the PD-1/PD-L1 pathway. To clarify the molecular mechanism of such compounds on PD-L1 dimerization, molecular docking and molecular dynamics simulations were performed. The results evidenced that these compounds could inhibit PD-1/PD-L1 interactions by directly targeting PD-L1 dimerization. Binding free energy calculations showed that capsaicin, zucapsaicin, 6-gingerol and curcumin have strong binding ability with the PD-L1 dimer, where the affinities of them follow the trend of zucapsaicin > capsaicin > 6-gingerol  $\approx$  curcumin. Analysis by residue energy decomposition, contact numbers and nonbonded interactions revealed that these compounds have a tight interaction with the C-sheet, F-sheet and G-sheet fragments of the PD-L1 dimer, which were also involved in the interactions with PD-1. Moreover, non-polar interactions between these compounds and the key residues Ile54, Tyr56, Met115 and Ala121 play a key role in stabilizing the protein–ligand complexes in solution, in which the 4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl group and the carbonyl group of zucapsaicin, capsaicin, 6-ginger and curcumin were significant for the complexation of small molecules with the PD-L1 dimer. The conformational variations of these complexes were further analyzed by free energy landscape (FEL) and principal component analysis (PCA) and showed that these small molecules could make the structure of dimers more stable. This work provides a mechanism insight for food-derived small molecules blocking the PD-1/PD-L1 pathway via directly targeting the PD-L1 dimerization and offers theoretical guidance to discover more effective small molecular drugs in cancer immunotherapy.

**Keywords:** PD-1/PD-L1 pathway; food-derived molecules; inhibitor drugs; molecular docking; molecular dynamics simulation



**Citation:** Wu, X.; Wang, N.; Liang, J.; Wang, B.; Jin, Y.; Liu, B.; Yang, Y. Is the Triggering of PD-L1 Dimerization a Potential Mechanism for Food-Derived Small Molecules in Cancer Immunotherapy? A Study by Molecular Dynamics. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 1413. <https://doi.org/10.3390/ijms24021413>

Academic Editor: Naoe Taira Nihira

Received: 1 December 2022

Revised: 4 January 2023

Accepted: 8 January 2023

Published: 11 January 2023



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Programmed cell death-1 (PD-1) [1–3], as an immune checkpoint protein expressing on the surface of activated T cells, plays a fatal role in cancer immunotherapy when interacted with programmed cell death ligand-1 (PD-L1) [4]. Cancer cells release PD-L1, which binds to PD-1 and leads to the immune escape of cancer cells [5]. Blocking the immune checkpoint with inhibitor drugs is the most encouraging strategy with significant advantages over conventional chemotherapy [6]. Compared with the monoclonal antibodies (mAbs) that have been widely applied in clinical trials, the small molecular drugs are starting to attract attention by the characteristic of higher stability, better tumor penetration and fewer side effects [7]. The pioneering work was made by the Bristol Myers Squibb (BMS) company, who synthesized a series of small molecules (BMS-8, BMS-200, BMS-202, etc.) and found

## Polymerization

学术论文5首页 (T2类) -IF = 16.6

How to cite:

International Edition: doi.org/10.1002/anie.202210023

German Edition: doi.org/10.1002/ange.202210023

# Making Polyisoprene Self-Healable through Microstructure Regulation by Rare-Earth Catalysts

 Haobing Wang<sup>+</sup>, Yang Yang<sup>+</sup>, Masayoshi Nishiura, You-lee Hong, Yusuke Nishiyama, Yuji Higaki, and Zhaomin Hou\*

**Abstract:** The creation of self-healing polymers from commodity olefins is of great interest and importance but has remained a challenge to date. We report here for the first time the synthesis of self-healing polymers by catalyst-controlled polymerization of a simple commodity diene, isoprene. We found that polyisoprenes having an appropriate mixture (ca. 70/30) of 3,4- and *cis*-1,4-microstructures synthesized by using a half-sandwich scandium catalyst could act as excellent self-healing elastomers without any external intervention. The unprecedented self-healability could be ascribed to nanoscale heterogeneities formed by microphase separation of the relatively hard 3,4-segments from a flexible *cis*-1,4-segment matrix. The hydrogenated polyisoprenes (without C=C bonds) with the analogous microstructures also exhibited excellent mechanical and self-healing properties, further demonstrating that even simple polyolefins can be made self-healable if the microstructures are appropriately regulated.

## Introduction

Polyolefins are ubiquitous in modern society, ranging from food packaging and clothing to automobiles and electronic and medical devices.<sup>[1]</sup> Making polyolefins self-healable would improve the lifetime, safety, and environmental impact of materials used in many applications. An ultimate goal is to create tough and autonomous self-healing polymers which can spontaneously repair upon mechanical damage in highly variable real-world environments without external intervention from easily available commodity olefins. However, despite great interest and extensive studies in this area, the synthesis of practically useful self-healing polymers from simple commodity olefins has remained a challenge to date.<sup>[2]</sup> Most of self-healing polymers reported previously in the literature relied on reversible chemical interactions such as Diels–Alder reaction, hydrogen bonding, ion-pair formation, and metal-ligand interaction.<sup>[3]</sup> Such chemical interaction-based self-healing polymers usually required sophisticated molecular design and tedious multistep synthesis, and often needed the input of external energy or stimulus such as heat, light or pressure to achieve a significant repair after mechanical damage. Moreover, the chemical interactions (such as hydrogen bonding, ion-pair interaction, and metal-ligand interaction) employed for the self-healing mechanism could be broken under some chemical circumstances (such as acidic or alkaline conditions), which may therefore deteriorate the self-healing property. Self-healing polymers based on physical interactions such as van der Waals interaction or microphase separation are less sensitive to chemical influences and may function under various chemical environments.<sup>[4]</sup> However, the physical-interaction-based self-healing polymers remained much less extensively explored. Their synthesis mainly relied on the controlled copolymerization of two or more carefully designed functional monomers.<sup>[4]</sup> The synthesis of a self-healable polymer from only one easily available commodity olefin has remained unknown to date.

As part of our research program on the copolymerization of polar and non-polar olefins by organo rare-earth catalysts,<sup>[4c,e,5]</sup> we recently found that the sequence-controlled copolymerization of ethylene and methoxyaryl-substituted propylenes by a sterically demanding half-sandwich scandium catalyst could afford unique multiblock copolymers containing relatively long ethylene-*alt*-methoxyarylpropylene segments and short ethylene-ethylene blocks.<sup>[4c,e]</sup> Such sequence-controlled copolymers exhibited

[\*] Dr. H. Wang, Dr. Y. Yang, Dr. M. Nishiura, Prof. Dr. Z. Hou  
Advanced Catalysis Research Group,  
RIKEN Center for Sustainable Resource Science  
2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198 (Japan)  
E-mail: houz@riken.jp

Dr. M. Nishiura, Prof. Dr. Z. Hou  
Organometallic Chemistry Laboratory,  
RIKEN Cluster for Pioneering Research  
2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198 (Japan)

Dr. Y.-l. Hong  
Institute for Integrated Cell-Material Sciences,  
Institute for Advanced Study, Kyoto University  
Yoshida, Sakyo-ku Kyoto 606-8501 (Japan)

Dr. Y.-l. Hong, Dr. Y. Nishiyama  
Nano-Crystallography Unit, RIKEN-JEOL Collaboration Center  
Tsurumi, Yokohama, Kanagawa 230-0045 (Japan)

Dr. Y. Nishiyama  
JEOL RESONANCE Inc.  
Akishima, Tokyo 196-8558 (Japan)

Prof. Dr. Y. Higaki  
Department of Integrated Science and Technology,  
Faculty of Science and Technology, Oita University  
700 Dannoharu, Oita 870-1192 (Japan)

[†] These authors contributed equally to this work.

## VIP Polymer Materials Very Important Paper

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 26192–26198

International Edition: doi.org/10.1002/anie.202111161

German Edition: doi.org/10.1002/ange.202111161

# Terpolymerization of Ethylene and Two Different Methoxyaryl-Substituted Propylenes by Scandium Catalyst Makes Tough and Fast Self-Healing Elastomers

Yang Yang, Haobing Wang, Lin Huang, Masayoshi Nishiura, Yuji Higaki, and Zhaomin Hou\*

This work is dedicated to Professor Christian Bruneau for his outstanding contribution to catalysis.

**Abstract:** The terpolymerization of a non-polar olefin (such as ethylene) and two different polar functional olefins in a controlled fashion is of great interest and importance but has hardly been explored to date. We report for the first time the terpolymerization of ethylene (**E**) and two different methoxyaryl-substituted propylenes (**A<sup>R1</sup>P** = hexylanisyl propylene; **A<sup>R2</sup>P** = methoxynaphthyl propylene or methoxypyrenyl propylene) by a half-sandwich scandium catalyst. The terpolymerization took place in a sequence-controlled fashion, affording unique multi-block copolymers composed of two different ethylene-alt-methoxyarylpropylene sequences **E-alt-A<sup>R1</sup>P** (soft segments) and **E-alt-A<sup>R2</sup>P** (hard segments) and relatively short ethylene-ethylene (**EE**) blocks (crystalline segments). The terpolymers exhibited excellent elasticity and unprecedented self-healing as a result of microphase separation of nanodomains of the crystalline **EE** segments and the hard amorphous **E-alt-A<sup>R2</sup>P** segments from a very flexible **E-alt-A<sup>R1</sup>P** matrix, demonstrating unique synergy of the three different components.

## Introduction

The copolymerization of non-polar olefins such as ethylene with heteroatom-functionalized poplar olefins is, in principle, the most efficient and practical route for the synthesis of functionalized polyolefins. To create copolymers that can exhibit novel and improved beneficial properties, copolymerizing the different monomers in a controlled manner is highly important. However, despite great interest and extensive studies in this area, the synthesis of copolymers of

non-polar and poplar olefins in a controlled fashion remains a challenging task because of the distinct difference in reactivity between these two classes of olefin monomers.<sup>[1–4]</sup> In particular, the terpolymerization of a non-polar olefin and two different polar olefins in a controllable way has rarely been reported previously.<sup>[2r,s]</sup> In this context, search for efficient and selective catalysts is obviously of great interest and importance.

We have recently found that half-sandwich rare-earth catalysts can serve as a unique platform for various chemical transformations,<sup>[5]</sup> including the copolymerization of ethylene and heteroatom (such as O, N and S)-functionalized  $\alpha$ -olefins.<sup>[4]</sup> In particular, the copolymerization of ethylene and anisyl-substituted propylenes by a sterically demanding scandium catalyst afforded nanoscale multiblock copolymers composed of relatively long ethylene-alt-anisylpropylene sequences and short ethylene-ethylene sequences.<sup>[4d]</sup> Such sequence-controlled ethylene-anisylpropylene copolymers exhibited excellent elasticity and remarkable self-healing because of microphase separation of nanodomains of the crystalline ethylene-ethylene segments from a flexible ethylene-alt-anisylpropylene matrix, standing in sharp contrast to the self-healing polymers based on reversible chemical interactions such as hydrogen bonding and ion pair interactions reported in the literature.<sup>[6,7]</sup> Moreover, the anisyl substituents in the copolymers showed significant influences on the mechanical and self-healing properties. For example, the copolymer containing hexyl-substituted anisyl units behaved like a stress softening material with fast self-healing speed but low tensile strength. In contrast, the analogous copolymer having methoxynaphthyl units behaved as a flexible plastic with high tensile strength without showing self-healing at room temperature.<sup>[4d]</sup> These findings raised an intriguing question whether a terpolymer of ethylene and two different methoxyaryl-functionalized propylenes such as hexylanisylpropylene and methoxynaphthylpropylene would show unique synergistic effects on the mechanical and self-healing properties, which thus prompted us to examine the terpolymerization of ethylene with two different functional olefins.

Herein, we report the terpolymerization of ethylene (**E**) with two different sets of methoxyaryl-functionalized propylenes **A<sup>R1</sup>P** and **A<sup>R2</sup>P** (**A<sup>R1</sup>P** = hexylanisyl propylene (**A<sup>Hex</sup>P**); **A<sup>R2</sup>P** = methoxynaphthyl propylene (**A<sup>Naph</sup>P**) or methoxypyrenyl propylene (**A<sup>Pyr</sup>P**)) by a half-sandwich scandium catalyst. The combination of **A<sup>Hex</sup>P** and **A<sup>Naph</sup>P** and that of **A<sup>Hex</sup>P** and **A<sup>Pyr</sup>P** together with ethylene were chosen because **A<sup>Hex</sup>P**

[\*] Dr. Y. Yang, Dr. H. Wang, Dr. L. Huang, Dr. M. Nishiura, Prof. Dr. Z. Hou

Advanced Catalysis Research Group  
RIKEN Center for Sustainable Resource Science  
2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198 (Japan)  
E-mail: houz@riken.jp

Dr. M. Nishiura, Prof. Dr. Z. Hou  
Organometallic Chemistry Laboratory  
RIKEN Cluster for Pioneering Research  
2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198 (Japan)

Assoc. Prof. Dr. Y. Higaki  
Department of Integrated Science and Technology  
Faculty of Science and Technology, Oita University  
700 Dannoharu, Oita 870-1192 (Japan)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
https://doi.org/10.1002/anie.202111161.



# Synthesis of Self-Healing Polymers by Scandium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Anisylpropylenes

Haobing Wang,<sup>†,||</sup> Yang Yang,<sup>†,||</sup> Masayoshi Nishiura,<sup>†,‡</sup> Yuji Higaki,<sup>§,¶</sup> Atsushi Takahara,<sup>§,||</sup> and Zhaomin Hou<sup>\*,†,||</sup>

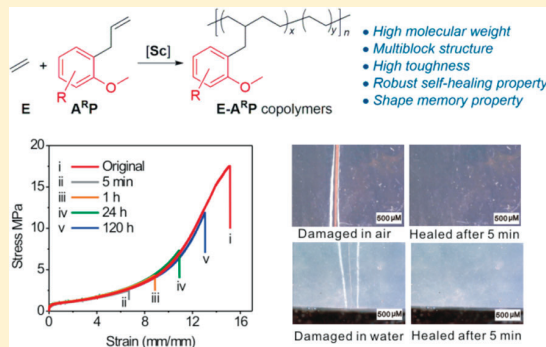
<sup>†</sup>Advanced Catalysis Research Group, RIKEN Center for Sustainable Resource Science, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

<sup>‡</sup>Organometallic Chemistry Laboratory, RIKEN Cluster for Pioneering Research, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

<sup>§</sup>Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Self-healing materials are of fundamental interest and practical importance. Herein we report the synthesis of a new class of self-healing materials, formed by the copolymerization of ethylene and anisyl-substituted propylenes using a sterically demanding half-sandwich scandium catalyst. The copolymerization proceeded in a controlled fashion, affording unique multi-block copolymers composed of relatively long alternating ethylene-*alt*-anisylpropylene sequences and short ethylene–ethylene units. By controlling the molecular weight and varying the anisyl substituents, a series of copolymers that show a wide range of glass-transition temperatures ( $T_g$ ) and mechanical properties have been obtained. The copolymers with  $T_g$  below room temperature showed high elastic modulus, high toughness, and remarkable self-healability, being able to autonomously self-heal upon mechanical damage not only in a dry environment but also in water and aqueous acid and alkaline solutions, while those with  $T_g$  around or above room temperature exhibited excellent shape-memory property. The unique mechanical properties may be ascribed to the phase separation of the crystalline ethylene–ethylene nanodomains from the ethylene-*alt*-anisylpropylene matrix.



## INTRODUCTION

Materials capable of self-healing upon damage have received tremendous attention over the past decades.<sup>1–3</sup> Most of the self-healing materials reported to date have mainly relied on sophisticated designs and incorporation of chemical mechanisms into polymer networks, such as irreversible or reversible covalent bond formation,<sup>4–7</sup> hydrogen bonding,<sup>7–12</sup> metal–ligand interaction,<sup>13,14</sup> ionic interaction,<sup>15</sup> and donor–acceptor  $\pi$ – $\pi$  stacking interaction.<sup>16</sup> To achieve significant repair, the input of an external energy or stimulus such as heat,<sup>4,5,16</sup> light,<sup>14</sup> pressure,<sup>8</sup> or solvent<sup>15</sup> is usually required, although a few polymer materials were reported to show autonomous self-healability with low toughness.<sup>6,9–13,15,17</sup> The introduction of phase-separated morphologies may also facilitate damage repair,<sup>3,10,17</sup> but self-healing materials based on such physical mechanisms remained scarce. In consideration of practical applications, it is highly important to develop tough, autonomous self-healing materials that can be produced in commercially relevant quantities and function in highly variable, real-world situations, including acidic and basic aqueous environments.

Ethylene is the most widely used olefin monomer in the chemical industry. The copolymerization of ethylene with

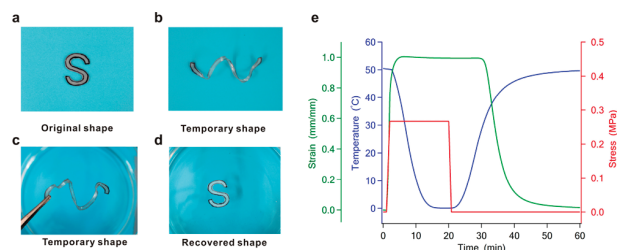
polar functional olefins has received much recent attention, as such copolymerization can, in principle, serve as an atom-efficient and practical route for the synthesis of functionalized polyolefins that may show improved beneficial properties.<sup>18–21</sup> However, the copolymerization of ethylene and polar functional olefins often suffers from a trade-off between copolymer molecular weight and polar-monomer incorporation because of the distinct difference in reactivity between these two types of olefin monomers.<sup>21–36</sup> Despite extensive studies and recent advances in this area, it is still difficult to synthesize functionalized polyolefins having both high molecular weight and high polar-monomer content in a controllable fashion. This has severely limited the exploration of well-defined, functionalized polyolefins with potential for a wide range of practical applications. An ethylene-based autonomous self-healing polymer has remained unknown to date.<sup>37</sup>

We have recently found that heteroatoms (such as oxygen and sulfur) can serve as an efficient promoter for the copolymerization of functional  $\alpha$ -olefins with ethylene in the presence of a rare-earth metal catalyst via a heteroatom-

**Received:** December 13, 2018

**Published:** February 6, 2019

plasticity and elasticity of these polymers offered excellent flexibility in shape manipulations. **P8** can be stretched and deformed at 50 °C. The deformed shape can be fixed upon cooling to room temperature (see Figure 5a,b). Remarkably,



**Figure 5.** Shape memory property of **P8**. (a) An S-shaped sample prepared by cutting a **P8** film painted with black ink (permanent shape at 20 °C). (b) The S-shaped sample was deformed at 50 °C ( $T_d$ ) and the deformed temporary shape was fixed by cooling to 20 °C. (c) The deformed temporary shape was placed in a 50 °C water bath. (d) The permanent (original) shape was recovered within 5 s in the water bath at 50 °C ( $T_r$ ). (e) Dual-shape memory cycle at  $T_d = T_r = 50$  °C.  $R_f = 99.5\%$ ,  $R_r = 99.1\%$ .

when the fixed sample was returned to its deformed temperature (50 °C), a full shape-recovery was observed (see Figure 5c,d). The thermal mechanical analysis revealed that **P8** possesses excellent dual-shape memory property with shape fixity ( $R_f$ ) and shape recovery ( $R_r$ ) as high as 99.5% and 99.1%, respectively, at the deformation and recovery temperature of 50 °C (Figure 5e). Similarly, the methoxynaphthyl-substituted copolymer **P11** showed good shape deformation and recovery performance at 80 °C (Figure S126).

## CONCLUSION

By using a sterically demanding half-sandwich scandium catalyst such as **2**, we have achieved for the first time the controlled copolymerization of ethylene and anisyl-functionalized propylenes. The copolymerization has led to the formation of unique multi-block copolymers composed of relatively long amorphous ethylene-*alt*-anisylpropylene sequences and short crystalline ethylene-ethylene segments. In contrast to the homopolymers, which are semi-crystalline plastics, the copolymer products showed high elasticity with significant dependence on the molecular weight. The larger molecular-weight copolymers exhibited higher tensile strength and higher toughness, as demonstrated by **P1**–**P5**. Significant influences of the anisyl substituents on the mechanical properties have also been observed. By modifying the anisyl moiety with different substituents, a series of copolymers showing mechanical properties ranging from soft viscoelastic materials (such as **P7**) to tough elastomers (such as **P6** and **P9**) and flexible and rigid plastics (such as **P8**, **P10**, and **P11**) have been obtained. In addition to high toughness, the copolymers with  $T_g$  lower than room temperature (such as **P2**–**P6** and **P9**) exhibited exceptional self-healing properties, with the ability to autonomously self-heal from mechanical damage not only in a dry environment but also in water and aqueous acid and alkaline solutions without the need for any external energy or stimulus. The copolymers with  $T_g$  around or higher than room temperature (such as **P8** and **P11**) exhibited excellent shape-memory property with  $R_f$  and  $R_r$  approaching to 100% due to their thermally distinct plasticity and elasticity. The unique self-healing and shape-memory properties of these

copolymers can be ascribed to the phase separation of the crystalline nanodomains of the ethylene-ethylene segments that may serve as the physical cross-linking points in a flexible ethylene-*alt*-anisylpropylene matrix. The unique and highly tunable properties including high elastic modulus, high toughness, exceptional self-healability, and excellent shape-memory along with the ease of synthesis from readily available starting materials may enable this series of brand-new copolymers to find a wide range of practical applications in the future. Moreover, this work may also help design further new catalysts and new functional olefin monomers for the synthesis of a variety of desired functional materials by copolymerization with ethylene or other commodity olefin monomers.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/jacs.8b13316.

Experimental details, methods, NMR spectra, and other characterization, including Schemes S1–S3, Figures S1–S126, and Tables S1–S4 (PDF)

Movie 1, fast self-healing of a film of **P5** at room temperature (AVI)

Movie 2, fast self-healing of a 5 mm thick piece of **P2** at room temperature (AVI)

Movie 3, fast self-healing of a film of **P7** in ice water (AVI)

Movie 4, slow self-healing of a film of **P8** in air at room temperature and fast healing in hot water (AVI)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*houz@riken.jp

### ORCID

Haobing Wang: 0000-0002-9104-1726

Yuji Higaki: 0000-0002-1032-4661

Atsushi Takahara: 0000-0002-0584-1525

Zhaomin Hou: 0000-0003-2841-5120

### Present Address

\*Y.H.: Department of Integrated Science and Technology, Faculty of Science and Technology, Oita University, 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan

### Author Contributions

<sup>†</sup>H.W. and Y.Y. contributed equally to this work.

### Notes

The authors declare the following competing financial interest(s): H.W., M.N. and Z.H. are authors on a patent application related to the synthesis of **P1** to **P5** filed by RIKEN (application no. 2017-049096, filed on 14 March 2017). Y.Y., H.W., M.N. and Z.H. are authors on a patent application related to the mechanical and self-healing properties of **P1** to **P11** filed by RIKEN (application no. 2018-046829, filed on 14 March 2018).

## ACKNOWLEDGMENTS

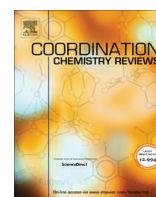
This work was supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research (S) (26220802), a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) (No. 17K05824), and a Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (17H06451) from JSPS and by the ImPACT Program of Council for Science,



Contents lists available at ScienceDirect

# Coordination Chemistry Reviews

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ccr](http://www.elsevier.com/locate/ccr)



## Review

# Metal-catalyzed C–H activation for polymer synthesis and functionalization



Yang Yang<sup>a</sup>, Masayoshi Nishiura<sup>a,b</sup>, Haobing Wang<sup>a</sup>, Zhaomin Hou<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Advanced Catalysis Research Group, RIKEN Center for Sustainable Resource Science, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

<sup>b</sup>Organometallic Chemistry Laboratory, RIKEN Cluster for Pioneering Research, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 6 July 2018

Received in revised form 10 August 2018

Accepted 17 August 2018

Available online 5 September 2018

### Keywords:

C–H activation  
Polymer synthesis  
Transition metal  
Catalysis

## ABSTRACT

Transition-metal-catalyzed C–H bond activation has attracted substantial interest in recent years as an efficient, step-economic, and environmentally benign pathway for the synthesis of functional polymers. The polymerization reaction may proceed through C–H/C–X cross-coupling, oxidative C–H/C–H coupling, and C–H addition to unsaturated C=C bonds. C–H activation may also serve as a chain transfer reaction for olefin polymerization and polymer post-functionalization. This review summarizes recent advances in this area.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Contents

1. Introduction	507
2. Polymerization via activation of both C–H and C–X bonds	507
2.1. C–H/C–X cross-coupling	507
2.2. Annulation with unsaturated C=C bonds	509
3. Polymerization via C–H/C–H oxidative cross-coupling	513
3.1. Synthesis of poly(thiophenes)	514
3.2. Synthesis of poly(azoles)	515
3.3. Synthesis of other poly(arenes)	516
4. C–H polyaddition to unsaturated bonds	517
4.1. C–H polyaddition of aromatic ketones to C=C and C≡C bonds	517
4.2. C–H polyaddition of methoxyarenes to C=C bonds	520
4.3. Polyannulation	524
5. C–H activation for chain transfer polymerization	526
6. C–H activation for polymer post-functionalization	529
7. Conclusion	530
Acknowledgements	530
Appendix A. Supplementary data	530
References	530

\* Corresponding author at: Advanced Catalysis Research Group, RIKEN Center for Sustainable Resource Science, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan.

E-mail address: [houz@riken.jp](mailto:houz@riken.jp) (Z. Hou).



(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/168940

発行日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(43) 国際公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08F 4/54 (2006.01)</b>	C08F 4/54	4 J O 1 5
<b>C08F 4/6192 (2006.01)</b>	C08F 4/6192	4 J 1 0 0
<b>C08F 12/14 (2006.01)</b>	C08F 12/14	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 51 頁)

出願番号	特願2019-506227 (P2019-506227)	(71) 出願人	503359821 国立研究開発法人理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2018/010009	(74) 代理人	110002860 特許業務法人秀和特許事務所
(22) 国際出願日	平成30年3月14日(2018.3.14)	(72) 発明者	王 春翔 日本国埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2017-49096 (P2017-49096)	(72) 発明者	王 号兵 日本国埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内
(32) 優先日	平成29年3月14日(2017.3.14)	(72) 発明者	▲楊▼ 濤 日本国埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極性オレフィン重合体及び共重合体の製造方法

## (57) 【要約】

非極性オレフィンの重合体（例えば、非極性オレフィンと極性オレフィンとの共重合体）の新規な製造方法を提供することを課題とする。本発明は、1) スカンジウム（Sc）又はイットリウム（Y）である中心金属M、該中心金属に結合したシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子C<sup>p\*</sup>、モノアニオン配位子Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>、並びに、0～3の整数であるW個の中性ルイス塩基Lを含む、一般式（I）で表されるメタロセン錯体、及び、2) 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物、を含む重合触媒組成物を触媒として、極性オレフィンモノマーを重合させる重合工程を含む、極性オレフィン重合体又は共重合体の製造方法を提供する。



(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/177110

発行日 令和3年3月25日(2021.3.25)

(43) 国際公開日 令和1年9月19日(2019.9.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 12/14 (2006.01)</b>	C08F 12/14	4 F 0 7 1
<b>C08F 10/00 (2006.01)</b>	C08F 10/00	4 J 0 3 8
<b>C08J 5/18 (2006.01)</b>	C08J 5/18 C E S	4 J 1 0 0
<b>C09D 123/08 (2006.01)</b>	C09D 123/08	
<b>C09D 125/00 (2006.01)</b>	C09D 125/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁)		

出願番号	特願2020-506652 (P2020-506652)	(71) 出願人	503359821 国立研究開発法人理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2019/010592	(74) 代理人	110002860 特許業務法人秀和特許事務所
(22) 国際出願日	平成31年3月14日(2019.3.14)	(72) 発明者	王 号兵 日本国埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2018-46829 (P2018-46829)	(72) 発明者	▲楊▼ 濤 日本国埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内
(32) 優先日	平成30年3月14日(2018.3.14)	(72) 発明者	西浦 正芳 日本国埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 極性オレフィン系重合体からなる成形品とその物性

## (57) 【要約】

種々の用途に有用な新規なオレフィン系成形品を提供することを課題とする。  
 少なくとも1種の一般式(I)で表される極性オレフィンモノマーの構造単位を含む重合体を含む、オレフィン系成形品が提供される。 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^2 - \text{Z}(\text{R}^1)_n \cdots$   
 (I) (式中、Zは窒素、酸素、リン、硫黄、及び、セレンからなる群から選ばれるヘテロ原子であり、 $\text{R}^1$ は置換又は無置換の炭素数1～30のヒドロカルビル基であり、nはZの原子種に応じた1又は2の整数であり、 $\text{R}^2$ は置換又は無置換の炭素数2～20のヒドロカルビレン基である。)



# 荣誉证书

戈丽盈 同学：

在第一届广东省大学生化学实验竞赛化学实验技能赛中，荣获：

## 三等奖

特发此证，以资鼓励。

指导老师： 杨漾



二〇二四年七月





# 奖 状

杨 濠 老师：

荣获华南农业大学材料与能源学院 2022 年度教  
学效果优秀奖 一 等奖。

特发此证，以资鼓励！

华南农业大学材料与能源学院



# 荣誉证书

杨漾 老师：

在2025年材料与能源学院本科招生专业宣讲大赛中  
表现优秀，荣获：

一等奖

特发此证，以资鼓励。

华南农业大学材料与能源学院

2025年4月24日

