

新型水杨醛亚胺钛催化剂的制备及 乙烯聚合研究

谢玉, 张丹, 李君华*, 钱建华

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:以3-溴水杨醛和取代苯胺为原料合成了水杨醛亚胺配体(1a~1c)及其钛配合物(2a~2c),并在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)的作用下将配合物2a~2c在常压下催化乙烯聚合,利用红外、凝胶色谱(GPC)和差示扫描量热法(DSC)对聚合物进行分析。考察了配体结构、聚合温度、 $n(\text{Al}):n(\text{Ti})$ 及催化剂用量对聚合行为的影响。结果表明,在35°C、 $n(\text{Al}):n(\text{Ti})=2\ 000:1$ 条件下,配合物2a的催化活性最高,可达 $1.40\times 10^6\ \text{g}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h})$,随着亚胺基苯环上取代基空间位阻的增大,所得聚乙烯的分子质量进一步增加,配合物2c所得聚乙烯重均分子质量(M_w)达到 $8.3\times 10^5\ \text{g}/\text{mol}$ 、分子质量分布(PDI)为2.6。

关键词:水杨醛亚胺;钛配合物;乙烯聚合;聚乙烯

中图分类号:TQ426.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0161-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.029

Preparation of a novel salicylaldehyde imine titanium catalyst and study on its application in ethylene polymerization

XIE Yu, ZHANG Dan, LI Jun-hua*, QIAN Jian-hua

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Salicylaldehyde imine ligands (1a-1c) and its titanium complexes (2a-2c) are synthesized from 3-bromosalicylic aldehyde and substituted aniline, and their structures are characterized by means of $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ and elemental analysis. Under the action of methylaluminumoxane (MAO) co-catalyst, the complexes 2a-2c are used to catalyze ethylene polymerization at atmospheric pressure. The polymers obtained are analyzed through using IR, gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). The influences of ligand structure, polymerization temperature, $n(\text{Al}):n(\text{Ti})$ and catalyst dosage on polymerization behavior are investigated. Results show that under the conditions of 35°C, 0.1 MPa and $n(\text{Al}):n(\text{Ti})=2\ 000:1$, the catalytic activity of complex 2a reaches the highest, being $1.40\times 10^6\ \text{g}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h})$. As the steric hindrance of the substituents on the imine benzene ring increases, the molecular weight of resulted polyethylene further increases. The weight average molecular weight (M_w) of polyethylene obtained over complex 2c reaches $8.3\times 10^5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the molecular weight distribution (PDI) is 2.6, indicating good controllability of the polymerization process.

Key words: salicylaldehyde imine; titanium complexes; ethylene polymerization; polyethylene

聚乙烯(PE)是通用合成树脂中产量最大的品种,广泛应用于薄膜^[1-2]、中空制品^[3]、电线电缆^[4]、日用品制造^[5]及生物医学^[6-7]等领域。催化剂是聚烯烃生产工艺的核心,对聚烯烃的产量、性能有明显的影响。

近年来,用水杨醛亚胺配体合成高性能聚烯烃催化剂成为烯烃配位聚合的研究热点^[8-12],该类催化剂可通过在配体上引入不同电子效应或空间位阻的取代基团,实现催化活性、聚烯烃结构及性能的调

控。Grubbs等^[13]最早使用中性水杨醛亚胺镍(II)催化剂催化乙烯聚合,表现出较高的活性,实现了对催化活性与聚合物支化度的调控,得到了分子质量为4 000~360 000的聚乙烯,但其制备条件苛刻、合成产率低且成本极高,难以实现工业化应用。张丹枫等^[14]使用N-(2-苯甲酰胺苯基)-水杨醛亚胺钛配合物催化乙烯聚合,随着中心金属附近空间位阻的增大,催化体系的活性和聚乙烯的分子质量均有所增加,活性最高可达 $224\ \text{kg}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h})$,数均分

收稿日期:2024-03-01;修回日期:2024-10-01

基金项目:辽宁省科技厅揭榜挂帅(科技攻关专项)(2021020845-JH1/104);抚顺市“抚顺英才计划”项目(FSYC202201001)

作者简介:谢玉(1998-),女,硕士生,研究方向为过渡金属催化剂与烯烃聚合,xiayu0606@163.com;李君华(1982-),男,博士,教授,研究方向为烯烃聚合,通讯联系人,lijunhua0521@163.com。

子质量(M_n)范围在 $5.9 \times 10^4 \sim 11.9 \times 10^4$, 而分子质量分布(PDI)较宽, 在 21.9~72.1 之间。苏碧云等^[15]采用微波辐射方法合成了 4 种含不同电子效应和空间位阻取代基的水杨醛亚胺钛配合物来催化乙烯聚合, 当配体含有大位阻取代基团或给电子基团时, 催化剂的活性较高, 最高可达 2.5578×10^4 g/(mol_M·h·MPa), $PDI=1.74$, 所得聚乙烯的分子质量较低(M_w 为 20 554~44 033)。

基于以上研究, 为进一步提高聚乙烯分子质量和调控分子质量分布, 笔者合成了 3 种含有不同空间位阻取代基的水杨醛亚胺钛配合物, 并应用于乙烯聚合反应中, 探究了配体结构和聚合条件对催化活性和所得聚乙烯分子质量等的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

3-溴水杨醛、苯胺、2,6-二甲基苯胺、2,6-二异丙基苯胺、四氯化钛($TiCl_4$)、正己烷、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、甲苯, 分析纯, 安徽泽升科技有限公司生产; 甲苯、正己烷和 THF 用金属钠预处理后, 在 N_2 保护下, 经钠-二苯甲酮回流至蓝或紫色, 干燥备用; 甲酸, 分析纯, 萨恩化学技术(上海)有限公司生产; 无水乙醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 盐酸, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司生产; 甲基铝氧烷(MAO)、质量分数 10% 的甲苯溶液, 格雷斯贸易(上海)有限公司生产; 乙烯, 聚合级, 沈阳顺泰特种气体有限公司生产。

1.2 仪器与表征

利用美国 Bruker 公司生产的 AVANCE III HD 400M 型核磁共振波谱仪对配体和配合物结构进行表征, 以 $CDCl_3$ 或 $DMSO-d_6$ 为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标; 利用意大利 Euro Vector 公司生产的 EA3000 型元素分析仪对配体和配合物组成进行测试; 利用西班牙 Polymer Char 公司生产的 GPC-IR 高温凝胶渗透色谱仪对聚合物分子质量及分子质量分布进行测试, 以 1,2,4-三氯苯为流动相, 流速为 0.5 mL/min, IR5-MCT 检测器, 色谱柱为 GPC 快速柱(250 mm×10 mm), 在 150℃ 下测试; 利用德国 Bruker 公司生产的 INVENIO-S 型傅里叶变换红外光谱仪对聚合物结构进行表征, 波长范围 2 500~25 000 nm, 分辨率为 4 cm^{-1} , KBr 压片; 利用日本 JEOL 公司生产的 JNM-ECZL 400S 型核磁共振波谱

仪对聚合物结构进行表征, 以氘代邻二氯苯为溶剂; 利用美国 TA 公司生产的 Q20 型差示扫描量热仪对聚合物熔点进行测试, 在 N_2 氛围下, 升温及降温速率均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 聚合物的熔点以第 2 次升温数据为准。

1.3 实验过程

1.3.1 水杨醛亚胺配体(1a~1c)的合成

以 10 mL 无水乙醇为溶剂, 加入 2.01 g(10 mmol) 3-溴水杨醛、10 mmol 取代苯胺, 用少量甲酸催化, 加热回流, 采用薄层色谱法(TLC)对反应进行监测。待反应结束后, 静置或旋蒸去除溶剂得到粗产物, 过滤, 洗涤, 用无水乙醇重结晶, 得到不同程度的黄色晶体, 干燥。合成路线如图 1 所示。

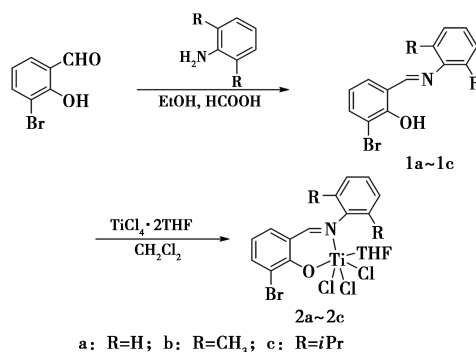


图 1 水杨醛亚胺配体 1a~1c 和钛配合物 2a~2c 的合成路线

配体 1a 为橙黄色晶体 1.94 g, 产率为 70%。¹HNMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 14.42 (s, 1H, OH), 8.62 (s, 1H, CH=N), 7.65 (d, $J=7.9$ Hz, 1H, ArH), 7.46~7.43 (m, 2H, ArH), 7.37 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 7.34~7.30 (t, $J=7.8$ Hz, 3H, ArH), 6.85 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH)。¹³CNMR($CDCl_3$, 100 MHz), δ : 161.4, 160.1, 152.3, 133.9, 131.1, 130.7, 130.2, 127.4, 122.5, 122.4, 122.3, 120.9, 112.3。元素分析(%): 计算值, C 56.55, H 3.65, N 5.07, O 5.79; 实验值, C 56.803, H 3.484, N 5.649, O 6.354。

配体 1b 为亮黄色针状晶体 2.29 g, 产率为 75%。¹HNMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 14.00 (s, 1H, OH), 8.23 (s, 1H, CH=N), 7.59 (d, $J=6.4$ Hz, 1H, ArH), 7.23 (d, $J=6.2$ Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH), 6.96 (dd, $J=8.5, 6.4$ Hz, 1H, ArH), 6.78 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 2.13 (s, 6H, CH_3)。¹³CNMR($CDCl_3$, 100 MHz), δ : 161.0, 159.7, 153.0, 133.6, 131.0, 129.8, 128.0, 127.0, 122.2, 120.5,

111.9, 18.5。元素分析(%) : 计算值, C 59.23, H 4.64, N 4.60, O 5.26; 实验值, C 59.226, H 4.652, N 4.614, O 5.216。

配体 1c 为黄色晶体 2.50 g, 产率为 69%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 8.19 (s, 1H, CH=N), 7.61 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, ArH), 7.25 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, ArH), 7.18~7.12 (m, 3H, ArH), 6.80 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, ArH), 2.90 (hept, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH), 1.10 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH₃)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ: 163.6, 163.5, 157.8, 142.6, 139.2, 135.6, 129.3, 128.3, 122.4, 121.2, 121.0, 119.3, 110.3, 28.6, 20.7。元素分析(%) : 计算值, C 63.34, H 6.15, N 3.89, O 4.44; 实验值, C 63.327, H 6.162, N 3.826, O 4.433。

1.3.2 水杨醛亚胺钛(IV)配合物(2a~2c)的合成

在 N₂ 氛围下, 用注射器取 3 mL (27 mmol) TiCl₄ 溶于 50 mL CH₂Cl₂ 溶剂中, 在低温环境下, 缓慢滴加 9 mL (0.1 mol) THF 溶液并持续搅拌 1 h。最后, 加入 50 mL 正戊烷, 析出大量亮黄色固体粉末, 过滤、洗涤并干燥得到钛盐前体 TiCl₄·2THF。称取 0.3 mmol 配体和 0.1 g (0.3 mmol) TiCl₄·2THF, 分别溶于 10 mL CH₂Cl₂ 溶剂中, 将 2 种溶液在室温下混合并充分搅拌 6 h。减压浓缩溶液至 5 mL, 加入正己烷进行沉淀析出, 过滤, 再次用正己烷 (5 mL) 洗涤固体 2 次后真空抽干, 得到红色固体。

配合物 2a 0.102 g, 产率为 68%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ: 9.05 (s, 1H, CH=N), 7.74 (d, *J* = 6.3 Hz, 1H, ArH), 7.68 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, ArH), 7.51~7.49 (m, 4H, ArH), 7.38~7.34 (m, 1H, ArH), 6.95 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, ArH), 3.64~3.55 (m, 4H, CH₂), 1.79~1.73 (m, 4H, CH₂)。元素分析(%) : 计算值, C 40.72, H 3.42, N 2.79, O 6.38; 实验值, C 40.772, H 3.153, N 2.892, O 6.398。

配合物 2b 0.102 g, 产率为 64%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ: 8.67 (s, 1H), 7.76 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.08~7.04 (m, 1H), 6.96 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.67~3.54 (m, 4H), 2.17 (s, 6H), 1.80~1.70 (m, 4H)。元素分析(%) : 计算值, C 43.10, H 4.00, N 2.65, O 6.04; 实验值, C 43.062, H 3.896, N 2.796, O 6.201。

配合物 2c 0.109 g, 产率为 62%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ: 8.64 (s, 1H, CH=N),

7.78 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H, ArH), 7.69 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H, ArH), 7.23~7.21 (m, 3H, ArH), 6.98 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, ArH), 3.71~3.50 (m, 4H, CH₂), 2.88 (p, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH), 1.83~1.68 (m, 4H, CH₂), 1.14 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH₃)。元素分析(%) : 计算值, C 47.17, H 4.99, N 2.39, O 5.46; 实验值, C 47.263, H 5.122, N 2.236, O 5.455。

1.3.3 乙烯聚合

保证所有操作中的无水、无氧条件。在 100 mL 干燥的聚合瓶中依次加入一定体积的甲苯溶剂 (使聚合体系的总体积为 30 mL) 和一定量的 MAO, 通入乙烯气体使溶液在所需聚合温度下达到饱和, 平衡 5 min 后, 用注射器加入预先配制好的催化剂的二氯甲烷溶液, 开始计时。反应 10 min 后立即停止通入乙烯, 加入 5% 盐酸/乙醇溶液淬灭反应, 将所得产物抽滤后经乙醇反复洗涤, 60℃ 真空干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 配体结构对催化性能的影响

将配合物 2a~2c 按 1.3.4 中所述方法催化乙烯聚合, 考察了在相同聚合条件 [反应温度为 35℃、乙烯压力为 0.1 MPa、*n*(Al) : *n*(Ti) = 2 000 : 1、反应时间为 10 min] 下不同配体结构对催化剂活性和聚乙烯分子质量的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 配体结构对催化性能的影响

配合物	活性 / (g _{PE} · mol _{Ti} ⁻¹ · h ⁻¹)	<i>M</i> _w × 10 ⁻⁵ / (g · mol ⁻¹)	<i>M</i> _n × 10 ⁻⁵ / (g · mol ⁻¹)	<i>M</i> _v × 10 ⁻⁵ / (g · mol ⁻¹)	PDI
2a	1.40 × 10 ⁶	7.0	2.0	6.4	3.5
2b	4.68 × 10 ⁵	7.2	2.7	6.9	2.8
2c	3.74 × 10 ⁵	8.3	3.2	7.9	2.6

由表 1 中可以看出, 配合物催化活性随亚胺基苯环邻位上取代基空间位阻的增大而降低 (2a > 2b > 2c), 而所得聚乙烯分子质量不断提高 (2a < 2b < 2c), 表明此处位阻的增加对乙烯的插入有一定的阻碍作用, 不利于链的增长, 而另一方面减小了聚合物链发生 β-H 消除的速率或有效抑制了链转移反应^[16]。

2.2 聚合条件对催化性能的影响

配合物 2c 在不同聚合条件下催化乙烯聚合结果如表 2 所示。聚合反应均在反应时间为 10 min、乙烯压力为 0.1 MPa 条件下进行。

表 2 聚合条件对催化性能的影响

序号	温度/ ℃	Al/Ti 摩尔比	催化剂用量/ μmol	活性 $\times 10^{-5}$ / ($\text{g}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Ti}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$M_w \times 10^{-5}$ / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_n \times 10^{-5}$ / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_v \times 10^{-5}$ / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	<i>PDI</i>
1	25	2000	4	2.03	8.3	3.3	7.9	2.5
2	35	2000	4	3.74	8.3	3.2	7.9	2.6
3	45	2000	4	2.57	7.9	3.0	7.3	2.6
4	55	2000	4	2.13	7.7	2.9	7.1	2.6
5	65	2000	4	1.66	7.3	2.7	6.8	2.7
6	35	0	4	—	—	—	—	—
7	35	1500	4	2.04	7.8	2.8	7.2	2.8
8	35	2500	4	3.67	7.7	2.4	7.3	3.2
9	35	3000	4	1.62	7.3	2.4	6.8	3.0
10	35	2000	2	3.72	8.7	3.8	8.2	2.3
11	35	2000	6	2.23	7.3	2.4	6.9	3.0

由表 2 中可知,随着聚合温度的升高,配合物 2c 的催化活性呈现先增加后下降的趋势,以 35℃ 为佳,此时活性达到最大值为 $3.74 \times 10^5 \text{ g}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$, 所得聚乙烯 M_w 为 $8.3 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。表明在 25~35℃ 之间,温度的升高有利于催化活性中心的快速生成,催化链增长的速率加快^[17];而温度进一步升高,聚合物活性链发生 β -H 消除和链转移反应的速率也开始增大,这时催化活性和分子质量均有所下降。

在不使用助催化剂 MAO 时,该催化体系不具有活性;当 $n(\text{Al}) : n(\text{Ti})$ 为 1 500 时,配合物 2c 催化活性为 $2.04 \times 10^5 \text{ g}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$, 聚乙烯 M_w 为 $7.8 \times 10^5 \text{ g/mol}$, 此时体系的链增长速率远大于链转移速率。当 $n(\text{Al}) : n(\text{Ti})$ 增加至 3 000 时,催化活性和聚乙烯分子质量均有所下降,这是由于 MAO 用量过多,造成聚合物活性链发生链转移反应的速率增大^[14], 因此 Al/Ti 摩尔比不宜过高,以 2 000 为宜。

当催化剂物质的量为 2 μmol 时,配合物 2c 催化活性为 $3.72 \times 10^5 \text{ g}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$, 这时催化剂的活性中心很少,增加用量后催化活性会进一步提高;而当催化剂用量为 6 μmol 时,配合物 2c 的催化活性为 $2.23 \times 10^5 \text{ g}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$, 所得聚乙烯 M_w 降低为 $7.3 \times 10^5 \text{ g/mol}$, 表明催化剂浓度过大时会导致活性中心密度过大,分子链迅速增长,容易导致大分子链间的相互缠结,降低链增长速率,造成催化活性及分子质量降低。

2.3 聚乙烯结构表征

由配合物 2c 催化所得聚乙烯样品的 FT-IR 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,2 919、2 851 cm^{-1}

处的 2 个峰归属为亚甲基(CH_2)的 C—H 伸缩振动吸收峰;1 469 cm^{-1} 处的峰归属为 CH_2 的 C—H 弯曲振动特征峰;718 cm^{-1} 处的峰是 CH_2 摇摆振动吸收峰,以上 4 个吸收峰是聚乙烯的特征峰,表明样品为聚乙烯结构^[18]。

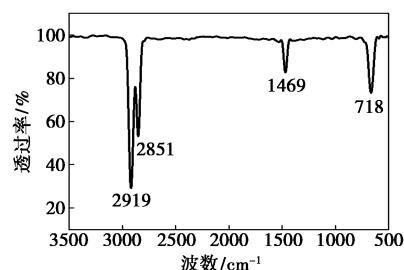
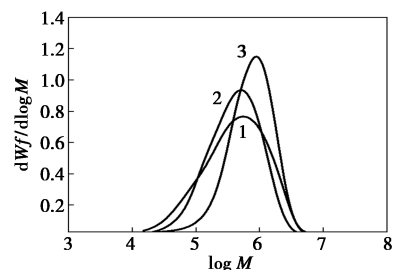


图 2 聚乙烯的 FT-IR 谱图

由 2a~2c 所得聚乙烯样品的高温 GPC-IR 谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,总体呈单峰分布,没有检测到肩峰,配合物 2c 的分子质量分布较窄,聚合过程具有良好的可控性。

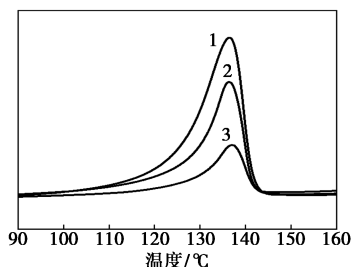


1—配合物 2a;2—配合物 2b;3—配合物 2c

图 3 聚乙烯的 GPC-IR 谱

聚乙烯样品的 DSC 曲线如图 4 所示。从图 4

中可以看出,由配合物 2a~2c 所得聚乙烯样品的熔融温度分别为 136.4、136.4℃ 和 137.0℃ (均超过 135℃),符合结晶聚乙烯的热性能特征^[19-20]。



1—配合物 2a;2—配合物 2b;3—配合物 2c

图 4 聚乙烯的 DSC 谱图

3 结论

通过在亚胺基苯环上引入不同空间位阻的取代基合成了水杨醛亚胺配体及其钛配合物 2a~2c,其在催化乙烯聚合过程中表现出较高活性,实验结果表明,在 0.1 MPa、35℃、 $n(\text{Al}) : n(\text{Ti}) = 2\ 000 : 1$ 等工艺条件下,配合物 2a~2c 聚合活性可达 $3.74 \times 10^5 \sim 1.40 \times 10^6 \text{ g}_{\text{PE}} / (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})$ 。含有较大位阻取代基的配合物 2c 能有效抑制聚合物链的 β -H 消除或链转移反应,所得聚乙烯分子质量较高, M_w 为 $8.3 \times 10^5 \text{ g/mol}$,且分子质量分布较窄, PDI 为 2.6。不含取代基的配合物 2a 的结构有利于乙烯单体的插入,催化活性相对较高。所得聚合产物的熔点为 136.4~137.0℃,为线性聚乙烯。该类催化剂具有合成路线简便、制备成本较低、合成收率高、催化活性及聚合物分子质量较高的特点,工业开发的前景较大。

参考文献

- [1] Price A, Williams J, Duzy L, *et al.* Effects of integrated polyethylene and cover crop mulch, conservation tillage, and herbicide application on weed control, yield, and economic returns in watermelon[J]. *Weed Technology*, 2018, 32(5): 623-632.
- [2] Williamson A, Gomes J, Karjala T, *et al.* Rheology modifier additive for enhanced processability of polyethylene for blown-film applications[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2022, 29: 709.
- [3] Gao P, Li J, Shi Q. A hollow polyethylene fiber-based artificial muscle[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2019, 1: 214-221.
- [4] Wang X, Wang Y Z, Ye X Z, *et al.* Study on storage activity of cross-linkable polyethylene material used for high-voltage cables[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2022, 29(2): 437-445.
- [5] Ketan P, Samir H C, Swaminathan S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 109: 101290.
- [6] Paxton N C, Allenby M C, Lewis P M, *et al.* Biomedical applications of polyethylene[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 118: 412-428.
- [7] Aboamer M A, Aboamer A A, Elgohary D H, *et al.* Comparative study of mechanical behavior of low- and high-density polyethylene based on UVB sterilization for medical usage[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2022, 36: 5977-5993.
- [8] Mu H, Pan L, Song D, *et al.* Neutral nickel catalysts for olefin homo- and copolymerization: Relationships between catalyst structures and catalytic properties[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12091-12137.
- [9] Li C, Yu H, Lin Z, *et al.* Synthesis and application of bidentate nickel complexes bearing hyperbranched salicylaldimine ligands in ethylene oligomerization[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 70: 1303-1315.
- [10] Schmitte M, Scholliers J S, Riedmiller K, *et al.* Remote perfluoroalkyl substituents are key to living aqueous ethylene polymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 59(8): 3258-3263.
- [11] Makio H, Terao H, Iwashita A, *et al.* FI catalysts for olefin polymerization a comprehensive treatment[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(3): 2363-2449.
- [12] Jin Y L, Cheng R H, He X L, *et al.* The first vanadium-oxide-based UHMWPE catalyst supported on chemically modified silica gel[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, 218(7): 1600443.
- [13] Wang C M, Friedrich S, Younkin T R, *et al.* Neutral nickel(II)-based catalysts for ethylene polymerization[J]. *Organometallics*, 1998, 17(15): 3149-3151.
- [14] 张丹枫, 赵毛雨, 郭宁, 等. “一锅法” N -(2-苯甲酰胺苯基)-水杨醛亚胺/ $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 催化乙烯聚合[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(9): 2012-2019.
- [15] 苏碧云, 潘丹丹, 侯一凡, 等. 水杨醛亚胺钛配合物的合成、表征及其催化乙烯聚合[J]. *化工技术与开发*, 2019, 48(12): 5-8.
- [16] 王玉银, 胡小强, 穆红亮, 等. 空间位阻与氟效应协同增强镍系乙烯聚合[J]. *化学学报*, 2022, 80(6): 741-747.
- [17] 郑浩, 王原, 刘婷婷, 等. 水杨醛亚胺络合物的合成及其催化乙烯聚合[J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(4): 322-329.
- [18] Cheng Z Z, Sun J Q, Nie Y J, *et al.* High efficiency synthesis of isotactic polypropylene and linear polyethylene using a new C_2 -symmetric carbon-bridged zirconocene catalyst[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2007, 22(4): 667-672.
- [19] Wang Y, Fan H, Li B G. UHMWPE with short-chain branches synthesized by alkenyl substituted phenoxy-imine catalysts in ethylene polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A*, 2016, 54(24): 3808-3818.
- [20] Lan T Y, Chen L D, Zhang N, *et al.* Synthesis and ethylene polymerization reaction of dendritic titanium catalysts[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2021, 24(1): 13-21. ■