

含氟水杨醛亚胺钛配合物的制备及其在 乙烯聚合中的应用研究

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:成功合成了一系列含有不同数目氟取代基的水杨醛亚胺配体(1a~1c)及钛配合物(2a~2c);以甲苯为溶剂,将 2a~2c 在常压下催化乙烯聚合,考察了配体结构、聚合温度、Al/Ti 摩尔比[$n(\text{Al}):n(\text{Ti})$]及催化剂用量对催化性能的影响;采用高温 $^{13}\text{C-NMR}$ 、GPC 和 DSC 对聚合物进行了表征分析。结果表明,以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂,在 35°C 、 $n(\text{Al}):n(\text{Ti})=2000:1$ 条件下,配合物 2a 的催化活性最高,可达 $9.33\times 10^5\text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$;随着亚胺基苯环上氟取代基数目的增多,所得聚乙烯的分子量进一步提高;配合物 2c 在较宽的反应条件下均能催化获得超高分子量聚乙烯(UHMWPE),重均分子量(M_w)可达 $4.8\times 10^6\text{ g/mol}$,且分子量分布(PDI)较窄为 1.6。

关键词:水杨醛亚胺;钛配合物;乙烯聚合;超高分子量聚乙烯

中图分类号:TQ426.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0225-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.042

Preparation of fluorine-containing salicylaldehyde imine titanium complexes for ethylene polymerization

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

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

Abstract: A series of salicylaldehyde imine ligands (1a—1c) containing different numbers of fluorine substituents and their titanium complexes (2a—2c) are successfully synthesized. Using toluene as a solvent, 2a—2c is used to catalyze ethylene polymerization at atmospheric pressure, and the influences of ligand structure, polymerization temperature, $n(\text{Al}):n(\text{Ti})$ and catalyst dosage on catalytic performance are evaluated. High temperature $^{13}\text{C-NMR}$, GPC and DSC are employed to analyze the obtained polymer samples. Results show that with methylaluminumoxane as a co-catalyst, complex 2a exhibits the highest catalytic activity, reaching $9.33\times 10^5\text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ at 35°C and $n(\text{Al}):n(\text{Ti})=2000:1$. As the number of fluorine substituents on the imine benzene ring of complex increase, the molecular weight of the resulting polyethylene further increases. Complex 2c can catalyze the production of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) under wide reaction conditions. UHMWPE product produced has a weight average molecular weight (M_w) of $4.8\times 10^6\text{ g/mol}$ and a narrow molecular weight distribution (PDI) of 1.6.

Key words: salicylaldehyde imine; titanium complexes; ethylene polymerization; ultra-high molecular weight polyethylene

聚乙烯(PE)作为国内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]、日用品制造及生物医学^[5-6]等领域。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是相对分子质量在 100 万以上的乙烯均聚物,与普通 PE 相比具有更加优越的性能,如抗冲击、耐磨损、耐低温、耐化学腐蚀和自润滑等^[7-10],应用前景广阔。

新型催化剂的研发一直是烯烃配位聚合领域研究的重点和难点。近年来,水杨醛亚胺类配合物因结构多样性和对聚烯烃产物的可调控性,被广泛应用于聚乙烯生产工艺中^[11-14]。然而,现有的水杨醛

亚胺类催化剂在提高聚乙烯分子量^[15-16]和调控分子量分布^[17-20]等方面仍然存在不足。从聚合机理上看,水杨醛骨架很大程度上决定了活性中心的反应性和稳定性,亚胺骨架则对活性聚合物链消除反应影响最为明显^[21],因此,为进一步提升聚乙烯产品的性能,新型水杨醛亚胺类配合物的设计与开发具有重要意义。

本文中中以 3-溴水杨醛和取代苯胺为原料,合成了一系列在亚胺基苯环上不同位置氟取代的水杨醛亚胺钛配合物,以 MAO 为助催化剂,对乙烯进行催化聚合,探究了配体结构、聚合温度、Al/Ti 摩尔比

收稿日期:2024-05-06;修回日期:2024-12-10

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,xieyu0606@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。

及催化剂用量对催化活性和聚乙烯分子量等的影响,以期制备出高性能的聚烯烃材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

3-溴水杨醛、苯胺、2,6-二氟苯胺、2,4,6-三氟苯胺、2,3,4,5,6-五氟苯胺、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,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,随蒸随用;甲酸,分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;盐酸,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;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;乙烯,聚合级,沈阳顺泰特种气体有限公司。

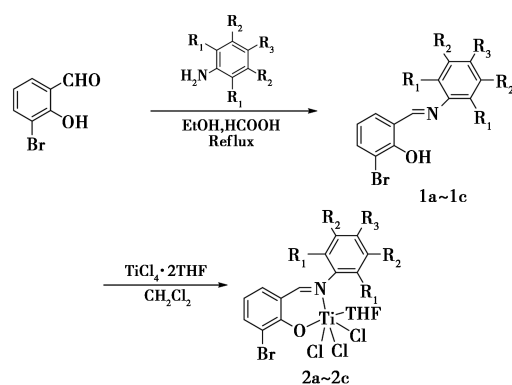
1.2 仪器与表征

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 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标;利用德国 Bruker 公司生产的 INVENIO-S 型傅里叶变换红外光谱仪对配体和配合物结构进行表征,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量及分子量分布进行测试,以 1,2,4-三氯苯为流动相,流速 0.5 mL/min ,IR5-MCT 检测器,色谱柱为 GPC 快速柱($250\text{ mm}\times 10\text{ mm}$),在 150°C 下测试;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°C/min ,聚合物的熔点以第二次升温数据为准。

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 3-溴水杨醛 2.01 g(10 mmol)、氟代苯胺 10 mmol,滴加少量甲酸催化,在室温下搅拌反应,采用薄层色谱法(TLC)对反应进行监测。待反应结束后,静置得到粗产物,过滤,洗涤,用无水乙醇重结晶,即得不同程度的黄色晶体,真空干燥至恒重。合成路线见图 1。



a: $\text{R}_1=\text{F}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; b: $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{F}$, $\text{R}_2=\text{H}$; c: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{F}$

图 1 配体 1a~1c 和钛配合物 2a~2c 的合成路线

配体 1a 为橙色晶体 2.06 g,产率为 66%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 13.87 (s, 1H, OH), 8.88 (s, 1H, CH=N), 7.67 (d, $J=6.5\text{ Hz}$, 1H, ArH), 7.37 (d, $J=6.3\text{ Hz}$, 1H, ArH), 7.22~7.13 (m, 1H, ArH), 7.06~6.96 (m, 2H, ArH), 6.86 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H, ArH)。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ : 161.4, 160.7, 155.6, 155.4, 133.9, 131.3, 128.6, 127.4, 122.7, 120.9, 114.3, 114.1, 112.6。 E. A. calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrF}_2\text{NO}$ (%): C 50.03, H 2.58, N 4.49, O 5.13; found C 49.130, H 2.358, N 4.883, O 5.581。

配体 1b 为亮黄色晶体 2.45 g,产率为 75%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 13.72 (s, 1H, OH), 8.86 (s, 1H, CH=N), 7.67 (d, $J=6.4\text{ Hz}$, 1H, ArH), 7.36 (d, $J=6.3\text{ Hz}$, 1H, ArH), 6.97~6.60 (m, 3H, ArH)。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ : 164.9, 161.4, 160.6, 157.6, 157.5, 134.0, 131.3, 123.1, 122.6, 120.9, 112.6, 102.9, 102.8。 E. A. calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrF}_3\text{NO}$ (%): C 47.30, H 2.14, N 4.24, O 4.85; found C 46.391, H 1.809, N 4.595, O 4.962。

配体 1c 为淡黄色晶体 2.14 g,产率为 58%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 13.09 (s, 1H, OH), 8.84 (s, 1H, CH=N), 7.73 (d, $J=6.4\text{ Hz}$, 1H, ArH), 7.39 (d, $J=6.3\text{ Hz}$, 1H, ArH), 6.90 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H, ArH)。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ : 161.3, 160.2, 141.9, 141.6, 141.5, 138.8, 138.7, 133.9, 131.3, 126.4, 122.6, 120.8, 122.3。 IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3 427, 1 614, 1 511, 1 373, 1 277, 1 212, 981, 764, 673。 E. A. calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{BrF}_5\text{NO}$ (%): C 42.65, H 1.38, N 3.83, O 4.37; found C 42.126, H

1. 152, N 4. 448, O 5. 283。

1.3.2 水杨醛亚胺钛(IV)配合物(2a~2c)的合成

在 N_2 氛围下,用注射器取 $TiCl_4$ 3 mL(27 mmol)溶于50 mL CH_2Cl_2 溶剂中,在低温环境下,缓慢滴加THF溶液9 mL(0.1 mol)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 $TiCl_4 \cdot 2THF$ 。称取配体0.3 mmol和 $TiCl_4 \cdot 2THF$ 0.1 g(0.3 mmol),分别溶于10 mL CH_2Cl_2 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,即得晶状或粉状固体。

配合物2a为黄色晶体0.093 g,产率为58%。 1H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$), δ : 9.13(s, 1H, CH=N), 7.81(d, $J = 6.4$ Hz, 1H, ArH), 7.74(d, $J = 6.2$ Hz, 1H, ArH), 7.41~7.36(m, 1H, ArH), 7.30(t, $J = 8.0$ Hz, 2H, ArH), 6.99(t, $J = 7.8$ Hz, 1H, ArH), 3.65~3.54(m, 4H, CH_2), 1.83~1.68(m, 4H, CH_2)。E. A. calculated for $C_{17}H_{15}BrCl_3F_2NO_2Ti$ (%): C 37.99, H 2.81, N 2.61, O 5.95; found C 38.026, H 2.677, N 2.569, O 5.991。

配合物2b为橙红色粉末0.916 g,产率为55%。 1H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$), δ : 9.17(s, 1H, CH=N), 7.90(d, $J = 6.2$ Hz, 1H, ArH), 7.86(d, $J = 6.3$ Hz, 1H, ArH), 7.79(t, $J = 1.3$ Hz, 1H, ArH), 7.05~7.01(m, 2H, ArH), 3.62~3.58(m, 4H, CH_2), 1.78~1.74(m, 4H, CH_2)。E. A. calculated for $C_{17}H_{14}BrCl_3F_3NO_2Ti$ (%): C 36.76, H 2.54, N 2.52, O 5.76; found C 36.802, H 2.356, N 2.539, O 5.792。

配合物2c为黄色粉末0.110 g,产率为62%。 1H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$), δ : 9.06(s, 1H, CH=N), 7.84(d, $J = 6.1$ Hz, 1H, ArH), 7.65(d, $J = 6.0$ Hz, 1H, ArH), 7.53~7.49(m, 1H, ArH), 3.65~3.55(m, 4H, CH_2), 1.80~1.72(m, 4H, CH_2)。IR (KBr), σ/cm^{-1} : 1 599, 1 509, 1 441, 1 399, 1 294, 983, 802, 667, 519, 482。E. A. calculated for $C_{17}H_{12}BrCl_3F_5NO_2Ti$ (%): C 34.53, H 2.05, N 2.37, O 5.41; found C 34.572, H 1.896, N 2.426, O 5.392。

1.3.3 乙烯聚合

所有操作均在水、无氧条件下进行。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1.3.3节方法催化乙烯聚合,考察了在相同聚合条件[反应温度为35℃、 $n(Al):n(Ti) = 2000:1$ 、催化剂用量为4 μ mol、乙烯压力为0.1 MPa、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量的影响,具体结果见表1。

表1 配体结构对催化性能的影响

配合物	活性/ ($10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	M_w / ($10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_n / ($10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_v / ($10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PDI
2a	9.33	9.9	5.9	9.2	1.7
2b	8.63	19.0	12.0	18.0	1.6
2c	7.31	34.0	19.0	32.0	1.8

由表1可以看出,配合物2a的催化活性最大,为 $9.33 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$,随着亚胺基苯环上氟取代基数目的增多,配合物的催化活性略有降低(2c < 2b < 2a),这可能是由于强吸电子氟取代基的引入会降低整个配体的电子云密度,从而降低对阳离子钛中心的配位能力,造成催化剂不稳定^[22]。而另一方面,催化得到的聚乙烯分子量明显提高(2a > 2b > 2c),配合物2c可以催化获得 M_w 为 $3.4 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的UHMWPE。这表明氟取代基数目增多后, β -H转移反应被抑制,使得聚乙烯的分子量显著提高^[23]。

2.2 聚合条件对催化性能的影响

聚合条件对配合物2c催化乙烯聚合的影响见表2。聚合反应均在反应时间10 min、乙烯压力0.1 MPa条件下进行。

表2 聚合条件对催化性能的影响

温度/ ℃	Al/Ti 摩尔比	催化剂 用量/ μ mol	活性/ ($10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	M_w / ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_n / ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_v / ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PDI
25	2000	4	3.93	3.2	2.0	3.0	1.6
35	2000	4	7.31	3.4	1.9	3.2	1.8
45	2000	4	4.98	3.4	2.0	3.3	1.8
55	2000	4	3.79	3.1	1.8	2.9	1.7
65	2000	4	1.17	2.7	1.7	2.6	1.6

续表

温度/ ℃	Al/Ti 摩尔比	催化剂 用量/ μmol	活性/ (10 ⁵ g· mol ⁻¹ ·h ⁻¹)	M _w / (10 ⁶ g· mol ⁻¹)	M _n / (10 ⁶ g· mol ⁻¹)	M _v / (10 ⁶ g· mol ⁻¹)	PDI
35	0	4	—	—	—	—	—
35	1500	4	2.73	3.3	1.6	3.1	2.1
35	2500	4	4.68	2.8	1.5	2.7	1.9
35	2000	2	6.19	4.8	3.0	4.4	1.6
35	2000	6	4.26	3.0	1.5	2.8	2.0

由表 2 中 1~5 行可知,随着聚合温度的升高,配合物 2c 的催化活性和所得聚乙烯的分子量均呈先增后减的变化趋势。在 35℃ 时配合物 2c 的催化活性达到最大值为 7.31×10^5 g/(mol·h),制备得到 M_w 为 3.4×10^6 g/mol 的 UHMWPE,这表明在 25~35℃ 范围内,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^[21]。而随着温度进一步升高,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,这时催化活性和聚乙烯分子量均有所下降。

由表 2 中 2、6~8 行可知,在不使用助催化剂 MAO 时,配合物 2c 不具有催化活性。当 $n(\text{Al}) : n(\text{Ti})$ 为 1 500 时,催化活性为 2.73×10^5 g/(mol·h),制备得到 M_w 为 3.3×10^6 g/mol 的 UHMWPE,进一步增大 Al/Ti 摩尔比至 2 000 时,催化活性达到最大,聚乙烯的 M_w 达到 3.4×10^6 g/mol,说明此时体系的链增长速率远大于链转移速率。而当 Al/Ti 摩尔比增大至 2 500 时,催化活性和聚乙烯分子量均有所下降,这可能是由于 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^[20],因此 Al/Ti 摩尔比不宜过高,以 2 000 为宜。

由表 2 中 2、9、10 行可知,当催化剂用量为 2 μmol 时,配合物 2c 的催化活性为 6.19×10^5 g/(mol·h),制备得到 M_w 为 4.8×10^6 g/mol 的 UHMWPE,这时催化剂的活性中心较少,继续增加用量后催化活性进一步提高。而当催化剂用量较大为 6 μmol 时,配合物 2c 的催化活性降低为 4.26×10^5 g/(mol·h),所得聚乙烯的分子量降低为 3.0×10^6 g/mol。这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,造成催化活性和分子量的降低,同时分子量分布变宽。

2.3 聚乙烯结构表征

图 2 是由配合物 2c 催化所得聚合物样品的高

温 ¹³CNMR 谱。在 δ 29.72 处有 1 个单峰,归属为聚乙烯结构中—CH₂—的碳共振峰,说明样品没有支链,是线型结构^[24]。

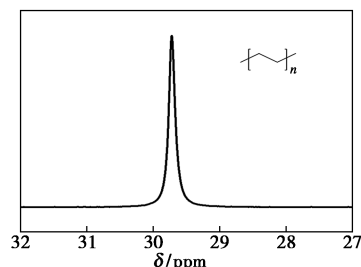
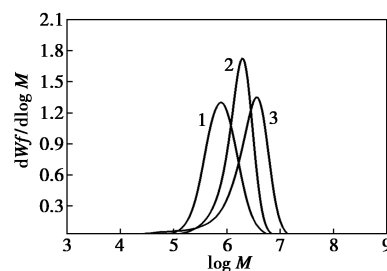


图 2 聚乙烯的 ¹³CNMR 谱图

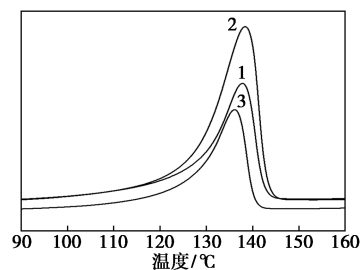
图 3 是在相同条件下由配合物 2a~2c 催化所得聚合物样品的 GPC-IR 谱。总体呈单峰分布,没有检测到肩峰,所得聚乙烯分子量较高,且分子量分布较窄,聚合过程具有良好的可控性。



1—配合物 2a;2—配合物 2b;3—配合物 2c

图 3 聚乙烯的 GPC-IR 谱

图 4 是聚合物样品的 DSC 曲线。配合物 2a~2c 所得聚合物的熔融温度较高,分别为 137.84、138.40℃、136.17℃(均超过 136℃),符合结晶聚乙烯的热性能特征^[25],且熔融峰较窄,这与高温 GPC 数据一致。



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数目的氟取代基,合成了水杨醛亚胺配体及钛配合物 2a~2c,并在 MAO 的助催化下,对乙烯聚合表现出较高的催化活

性。在 35℃、 $n(\text{Al}):n(\text{Ti})=2\ 000:1$ 及 0.1 MPa 条件下,配合物 2a~2c 的催化活性可达 $7.31\times 10^5\sim 9.33\times 10^5\text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$,且所得聚乙烯产品的熔点较高均在 136℃ 以上。实验结果表明,亚胺基苯环上氟取代基数目的增多能够有效抑制 $\beta\text{-H}$ 转移,消除抑制链增长的因素,保持聚乙烯分子量的稳定增长,配合物 2c 在较宽的反应条件下均能催化获得 UHMWPE, M_w 可达 $4.8\times 10^6\text{ g}/\text{mol}$,且分子量分布较窄为 1.6。

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] Paxton N C, Allenby M C, Lewis P M, *et al.* Biomedical applications of polyethylene[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 118: 412-428.
- [6] 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.
- [7] 康必显, 郭建双, 杨超, 等. 含大位阻基团苯氧亚胺钨催化剂的合成及在制备 UHMWPE 中的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(12): 31-35.
- [8] 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.
- [9] Ferreira E H C, Fechine G J M. High abrasive wear resistance polyethylene blends: An adapted Ratner-Lancaster correlation[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79: 3631-3648.
- [10] Zaribaf F P, Gill H S, Pegg E C. Chemical stability of oil-infused polyethylene[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2021, 35(9): 1168-1179.
- [11] 蓝芝, 刘公毅, 雷祿, 等. 水杨醛亚胺类[O-NS]三齿钛配合物的合成及催化乙烯聚合[J]. *应用化工*, 2015, 44(1): 20-22.
- [12] Li C, Yu H, Lin Z, *et al.* Synthesis and application of bidentate nickel complexes bearing hyperbranched salicylaldehyde ligands in ethylene oligomerization[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 70: 1303-1315.
- [13] Schnitte 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.
- [14] 郭建双, 花紫阳, 王原. 负载型 FI 催化剂的制备及在淤浆聚合中的应用[J]. *应用化工*, 2023, 52(7): 2098-2101.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Matsui S, Mitani M, Saito J, *et al.* A family of Zirconium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands for olefin polymerization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123: 6847-6856.
- [18] Saito J, Mitani M, Matsui S, *et al.* A new titanium complex having two phenoxy-imine chelate ligands for ethylene polymerization[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002, 203(1): 59-65.
- [19] Makio H, Fujita T. Development and application of FI catalysts for olefin polymerization: Unique catalysis and distinctive polymer formation[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(10): 1532-1544.
- [20] 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/TiCl₄·2THF 催化乙烯聚合[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(9): 2012-2019.
- [21] 郑浩, 王原, 刘婷婷, 等. 水杨醛亚胺钨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.
- [22] Muhammad Q, Tan C, Chen C L. Concerted steric and electronic effects on α -diimine nickel- and palladium-catalyzed ethylene polymerization and copolymerization[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(4): 300-307.
- [23] 崔磊, 胡小强, 张焱鑫, 等. 氟效应在酮亚胺镍催化乙烯聚合与共聚中的系统研究[J]. *高分子学报*, 2021, 52(5): 531-540.
- [24] Cheng Z Z, Sun J Q, Nie Y J, *et al.* High efficiency synthesis of isotactic polypropylene and linear polyethylene using a new C₂-symmetric carbon-bridged zirconocene catalyst[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2007, 22(4): 667-672.
- [25] 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. ■