

• 综述 •

超高分子量聚乙烯催化剂研究进展

康文倩, 任悦, 韩晓昱, 李广全, 黄安平, 王雄*

(中国石油天然气股份有限公司 石油化工研究院 兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要: 超高分子量聚乙烯 (ultrahigh molecular weight polyethylene, UHMWPE) 以其优异的耐磨性、耐冲击性、耐腐蚀性等物理化学性能, 被广泛应用于国防军事、航空航天、海洋工程以及体育用品等领域。大量研究致力于通过催化剂体系的设计与开发, 实现 UHMWPE 形貌形态、分子量及其分布、支化度等结构的调控。本文综述了近年来用于制备 UHMWPE 的齐格勒-纳塔催化剂体系, 茂金属催化剂体系, FI 催化剂体系以及后过渡金属催化剂体系等的研究进展。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 齐格勒纳塔催化剂; FI 催化剂; 后过渡金属配合物

Recent Progress of the Catalysts for Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene

KANG Wen-qian, REN Yue, HAN Xiao-yu, LI Guang-quan, HUANG An-ping, WANG Xiong*

(Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) is widely used in national defense, military, aerospace, marine engineering and sporting goods and other fields with its excellent physical and chemical properties such as wear resistance, impact resistance and corrosion resistance. More recently, catalysts that regulate UHMWPE morphology, molecular weight and distribution, branching degree, etc. have attracted great attentions from scientists. The development of Ziegler-Natta catalysts, metallocene catalysts, FI catalysts and post-transition metal catalysts for UHMWPE polymerization are reviewed.

Keywords: Ultrahigh molecular weight polyethylene; Ziegler-Natta catalysts; Phenoxy imine-based catalysts; Post-transition metal complex

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 是一种具有半结晶结构的热塑性工程塑料, 相较于分子量 $0.5 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ g/mol 的高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE), UHMWPE 分子量更高。国际标准组织 (International Standards Organization, ISO) 将其定义为分子量超过 1×10^6 g/mol 的乙烯聚合物, 美国材料实验协会 (American Society for Testing and Materials, ASTM) 则将分子量超过 3.1×10^6 g/mol 的聚乙烯定义为 UHMWPE^[1~3]。

UHMWPE 在欧美地区的开发应用相对较早, 但前期发展较慢, 20 世纪 80 年代以前, 全球

UHMWPE 平均年增长率仅为 8.5%, 在之后的一段时间里, 其增长率提高了 1 倍, 达 15%~20%。到 2021 年, 全球 UHMWPE 市场销售额达到了 9.6 亿美元, 预计 2028 年将达到 18 亿美元^[4,5]。美国塞拉尼斯、巴西布拉斯科、韩国大韩油化为全球 UHMWPE 主要供应商, 我国 UHMWPE 的相关开发工作起步较晚, 装置产能与市场需求不能适配, 高端产品仍依赖进口。

超高的分子量使得 UHMWPE 具有独特的物理化学性能, 如耐磨性、高抗冲性、润滑性、耐化学腐蚀性等, 在国防军事、海洋工程、绳索和纺织品及运动器材等领域发挥着重要作用^[6~8]。此外,

收稿: 2022-12-13; 修回: 2023-02-11

* 通讯联系人: 王雄, E-mail: wangxiong1@petrochina.com.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.10.004

UHMWPE 杨氏模量约 0.5~0.8 GPa, 与人体骨骼相近, 摩擦系数低, 具有良好的生物相容性, 可用于制备人工膝关节、人工髋关节和人工心脏瓣膜等^[9]。

UHMWPE 性能与其分子量紧密相关, 对催化剂体系具有较高的要求: (1) 金属活性中心具有良好的亲电性能; (2) 催化剂链转移速率应尽可能低; (3) 金属活性中心周围的配体应使其具有适当的电子和空间效应, 以最大限度提高乙烯单体插入速率并抑制转移速率, 结合合适的聚合条件(单体的浓度和温度), 才能使聚合物分子量达到 1×10^6 g/mol 及以上^[6,10]。此外, 催化剂体系对 UHMWPE 的结晶度也有明显影响, 进而影响其机械性能及应用^[11]。制备 UHMWPE 主要的催化剂体系包括 Ziegler-Natta (Z-N) 催化剂体系、茂金属催化剂体系、FI 催化剂体系和后过渡金属催化剂体系等。

1 Ziegler-Natta 催化剂

自 20 世纪 50 年代, Karl Ziegler 和 Giulio Natta 发现 Z-N 催化剂以来, 经过 70 年的发展, Z-N 催化剂组成、制备方式、催化效率、机理研究都有了极大的改进。目前, 全球约 70% 的 UHMWPE 仍然是采用 Z-N 催化剂制备得到的^[12~15]。Z-N 催化剂体系通常由 Ti 的卤化物作为主催化剂, MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等为载体, 给电子体及烷基铝助催化剂组成, 为多活性中心非均相催化剂体系, 具有催化活性高、聚合物形貌可控、堆密度高等特点, 聚合物分子量分布宽, 约为 5~20。

传统的 Z-N 催化剂, 以 MgCl_2 为载体、 TiCl_4 为主催化剂, 该催化剂体系内给电子体、外给电子体以及助催化剂含量及配比极大程度上影响了其活性和聚合物分子量。张贺新等^[16~18]研究发现, 内给电子体的加入可以显著提高聚合物分子量, 但会导致催化剂非等规活性中心失活, 降低催化剂活性, 当内给电子体为琥珀酸盐时, 催化活性较高, 邻苯二甲酸酯和二醚类内给电子体次之, 而外给电子体对催化剂活性影响较小; 选择长链烷基铝助催化剂有助于减少链转移, 提高 UHMWPE 分子量。Jamjah 等^[19]采用三异丁基铝 (Triisobutylaluminum, TiBA) 作为助催化剂, 通过调节 MgCl_2 (以乙氧基镁为原料)/ TiCl_4 /TiBA 催化剂体系聚合时的 $[\text{Al}]:[\text{Ti}]$ 、温度、压力得到的 UHMWPE 黏均分子量最高达 9.3×10^6 g/mol。

UHMWPE 流动性较差, 加工难度高, 为了方便运输和加工, 要求 UHMWPE 粉料堆密度最好高于 0.35 g/m^3 , 甚至 0.40 g/m^3 , 粒径小于 $250 \mu\text{m}$ 。越来越多的研究工作关注于从催化剂出发, 改善 UHMWPE 形态, 提高其加工应用性能。在烯烃聚合复制效应下, 得到的聚合物颗粒大小与 $Y \cdot D_{\text{Cat}}$ 成比例关系, 其中 Y 和 D_{Cat} 分别代表每克催化剂得到的聚合物质量和催化剂颗粒大小, 载体及催化剂粒径是控制聚合物粒径大小的关键因素。沙特基础工业公司将 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的己烷稀溶液滴加到 AlEtCl_2 的己烷溶液, 或 AlEtCl_2 和 SiCl_4 (TiCl_4) 己烷溶液中, 制备得到平均粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的 UHMWPE 催化剂, 催化活性大于 $20 \text{ kg PE} \cdot (\text{g cat})^{-1}$, 聚合物粒径小于 $200 \mu\text{m}$, 堆密度可以达到 0.40 g/m^3 以上^[20~23]。

王方等^[24]采用 1,4-丁二醇 (butane-1,4-diol, BDO) 作为络合沉淀剂, 通过再结晶活化法将氯化镁晶粒沉积在 2485 硅胶表面 (平均粒径 $21 \mu\text{m}$), 在 BDO 的络合作用下, 形成有一定晶格缺陷的氯化镁晶粒, 该载体负载的 Z-N 催化剂用于乙烯淤浆聚合, 得到的聚合物平均粒径为 $68 \sim 69 \mu\text{m}$, 黏均分子量达 5.97×10^6 g/mol 的 UHMWPE。

由于负载型的 Z-N 催化剂相邻活性中心距离较近, 聚合时两个正在增长的聚乙烯活性链容易发生缠结, 提高了加工成型难度。Bando 等^[25~27]开发了一种 $\text{MgO}/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 核壳结构催化剂体系, 当采用纳米级 MgO 颗粒时, 制备得到的 UHMWPE 平均粒径可达 $77.3 \mu\text{m}$, 该催化剂特殊的核壳结构和良好的聚合分散性还有利于制备低缠结 UHMWPE。此外, 聚倍半硅氧烷 (polysilsesquioxane, POSS) 通过 $\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}$ 键与 MgCl_2 载体连接, 作为阻隔剂, 能够分布在载体表面的活性中心周围, 也可以用于制备低缠结 UHMWPE^[28~31]。

除传统载体外, Zhou 等^[32]使用介孔分子筛 MCM-41 和 SBA-15 作为 Z-N 催化剂载体, 用格氏试剂 CH_3MgCl 修饰后负载 TiCl_4 得到 Z-N 型催化剂。相较于传统 MgCl_2 载体, 分子筛具有更高的比表面积和机械强度, 表现出初期聚合速率高、聚合过程中不易破碎的特点。该催化剂体系聚合物分子量在 $3 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$ g/mol 范围内可调, 得到的 UHMWPE 结晶度可达 70.1%, 微观

结构呈现出纳米纤维形态。

Tuskaev 等^[33]开发了一种新型 Z-N 催化剂体系,通过 2,2'-二甲氧基-1,1'-联萘(2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthalene)作为中性双齿螯合配体,与钛活性中心形成八面体钛络合物,Et₃Al₂Cl₃/Bu₂Mg 作为助催化剂,催化乙烯聚合,UHMWPE 黏均分子量可以达到 5.6×10⁶ g/mol。

2 茂金属催化剂

茂金属催化剂是一种有机金属配合物,为分子中至少含有一个环戊二烯基(cyclopentadiene, Cp)或 Cp 衍生物的ⅣB 族金属元素配合物,具有优异的催化活性和共聚性能,相较于 Z-N 催化剂,可生产相对窄分子量分布的聚合物,甲基铝氧烷(methylaluminoxane, MAO)的发现加快了茂金属化合物在烯烃聚合领域的应用。然而,大多数非桥联或柄型茂钆化合物,MAO 作为助催化剂时,得到的聚合物分子量不高,只有极少数的茂金属化合物在合适的聚合条件下可以聚合得到 UHMWPE。目前主要研究集中在茂金属化合物配体的设计合成,通过配体的电子和空间效应调控茂金属活性中心,提高催化剂对乙烯链增长的选择性。

Ostoja Starzewski 等^[34]报道了 D-A 桥联或非桥联茂金属化合物,如图 1 所示,其特征在于配体结构中同时存在电子供体或受体基团。采用二甲基取代膦基[(CH₃)₂P—]作为供体基团 P,二氯硼基(Cl₂B—)为受体基团 B,合成的化合物[(Flu)Et₂PB(C₆F₅)₂(Cp)ZrCl₂]和[(Flu)Et₂PBPh₂(Cp)ZrCl₂]在特定条件下,可聚合得到 UHMWPE,聚合物黏均分子量可以达到 3.89×10⁶ g/mol。

Mu 等^[35]采用三取代环戊二烯基为配体,合成了如图 2 所示的非桥联茂钆化合物,在 18℃、0.6 MPa 且 Al/Zr 比较低的条件下聚合,才可以得到黏均分子量 1×10⁶ g/mol 以上,最高为 1.41×10⁶ g/mol 的聚乙烯,这一聚合条件很大程度上限制了其工业化应用。

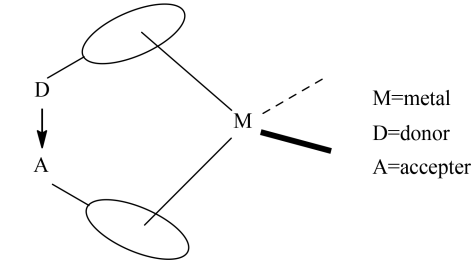


图 1 D-A 桥联或非桥联茂金属化合物

Figure 1 Donor-acceptor bridged or unbridged metallocene

Choi 等^[36]采用碳基纳米材料还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)、氮掺杂氧化石墨烯(N-doped RGO, N-RGO)和热还原氧化石墨烯(thermally reduced graphene oxide, T-RGO)作为茂金属化合物 Cp₂ZrCl₂ 和 Cp₂TiCl₂ 载体。与有机小分子相比,碳基纳米材料具有良好的电子性能和巨大的空间体积,能够提高金属活性中心的稳定性。该碳基纳米材料负载的催化剂,在 30℃下聚合,得到的聚乙烯重均分子量可以达到 1×10⁶ g/mol 以上,其中,N-RGO 负载的 Cp₂ZrCl₂ 得到分子量高达 2.97×10⁶ g/mol 的 UHMWPE,聚合物分子量分布小于 5。

结构中只有一个环戊二烯基的限定几何构型催化剂(constrained geometry catalyst, CGC),是陶氏化学公司在 1989 年推出的一种催化剂体系,由ⅣB 族金属与茂环、桥基和氮的衍生物组成四元环结构,限制了金属中心与茂环的相对旋转^[37,38]。Enders 团队^[39~41]公开了如图 3 所示的 CGC 钆催化剂,1,5-萘啉为配体的钆配合物 3a~3c,MAO 为助催化剂,40℃时催化剂 3a 的乙烯聚合活性可以达到 8.67×10⁴ kg PE·(mol Zr h MPa)⁻¹,3b 所得到聚合物分子量最高,为 3.54×10⁶ g/mol。加强环戊二烯基给电子能力,能够提高催化剂的稳定性与溶解性,高度取代的茛基喹啉铬配合物 3e 催化活性高于 3d,且负载后催化活

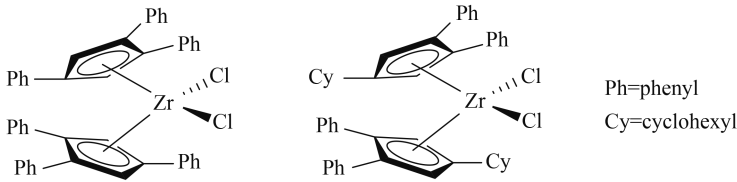


图 2 三取代非桥联茂钆化合物

Figure 2 Tri-substituted unbridged zirconocene complexes

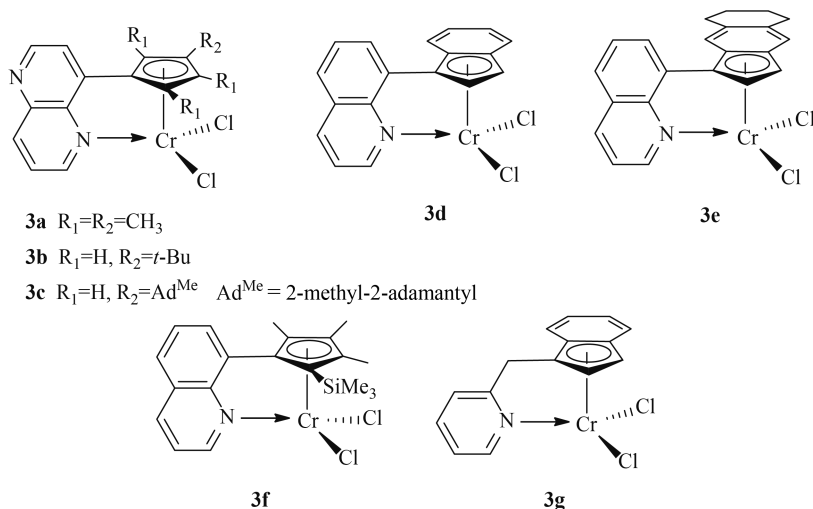


图 3 CGC 锆催化剂

Figure 3 Constrained geometry zirconium catalysts

性的降低程度远低于 **3d**。Enders 等还研究了不同硼氢化合物和烷基铝助催化剂对 **3f** 和 **3g** 的影响,9-硼双环[3.3.1]壬烷[9-borabicyclo(3.3.1)nonane, 9-BBN]作为助催化剂,聚合链向硼转移能垒较高,当[9-BBN]:[Cr]为 200:1 时,**3f** 和 **3g** 聚合可以得到分子量为 3.14×10^6 g/mol 和 4.89×10^6 g/mol 的聚合物,而催化活性没有明显降低,仅仅通过改变 9-BBN 添加量就可以实现聚合物分子量在 $0.5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ g/mol 范围的精准调控,但 9-BBN 并不能使 Cp_2ZrCl_2 聚合得到 UHMWPE。

母瀛等^[42]合成了一系列如图 4 所示的半茂钛苯胺配合物,催化剂乙烯聚合活性由茂环和苯胺配体结构共同决定。配体上的给电子取代基在聚合过程中有利于稳定阳离子活性中心而提高聚合活性,同时,大位阻的茂环和苯胺配体削弱活性钛中心和阴离子助催化剂之间的相互作用,也会增加催化剂的聚合活性,该催化剂体系乙烯聚合活性可以达到 1.97×10^3 kg PE·(mol Ti h)⁻¹,且聚合活性 **4d** > **4f** > **4b** > **4a** > **4c**。然而,以 $Al^iBu_3/Ph_3CB(C_6F_5)_4$ 为助催化剂时,具有小位阻茂环配体的催化剂 **4a**、**4b**、**4c** 能够得到黏均分子量 3×10^6 g/mol 以上的聚乙烯,大位阻的 **4d** 和 **4f** 得到的聚乙烯黏均分子量均在 1×10^6 g/mol 以下,最高为 0.94×10^6 g/mol。

3 FI 催化剂

如图 5 所示,由 Fujita 发现的 FI 催化剂,是指分子结构中含有苯氧基亚胺配体或类似结构配

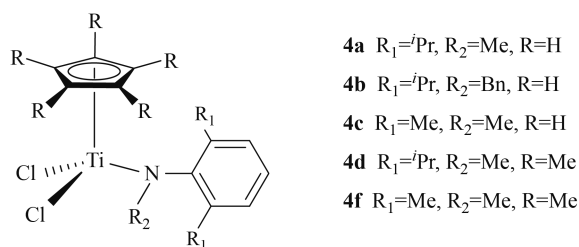


图 4 CGC 钛催化剂

Figure 4 Constrained geometry titanium catalysts

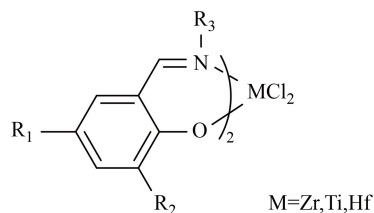


图 5 FI 催化剂

Figure 5 Phenoxy imine-based catalysts

体的第 IVB 组过渡金属的配合物。配体中 R_1 、 R_3 基团主要影响活性中心聚合时的电子、空间效应,选择合适的 R_2 基团,进而实现对催化剂热稳定性、聚合物分子量、聚合活性等的精准调控^[43]。其中, R_3 基团对聚合物分子量大小起主要作用,大位阻 R_3 基团阻碍聚合过程中 β -H 转移过程六元环的形成,有利于提高聚合物分子量^[44]。

研究发现,配体框架中含有氟原子的 FI 催化剂(氟化 FI 催化剂)能够催化乙烯活性聚合,得到相对窄分布的 UHMWPE^[45,46]。Khaubunsongserm 等^[47]合成了一系列苯氧环上带有卤素取代基的氟化 FI 催化剂 **6a**,如图 6 所示,MAO 为助催化剂,

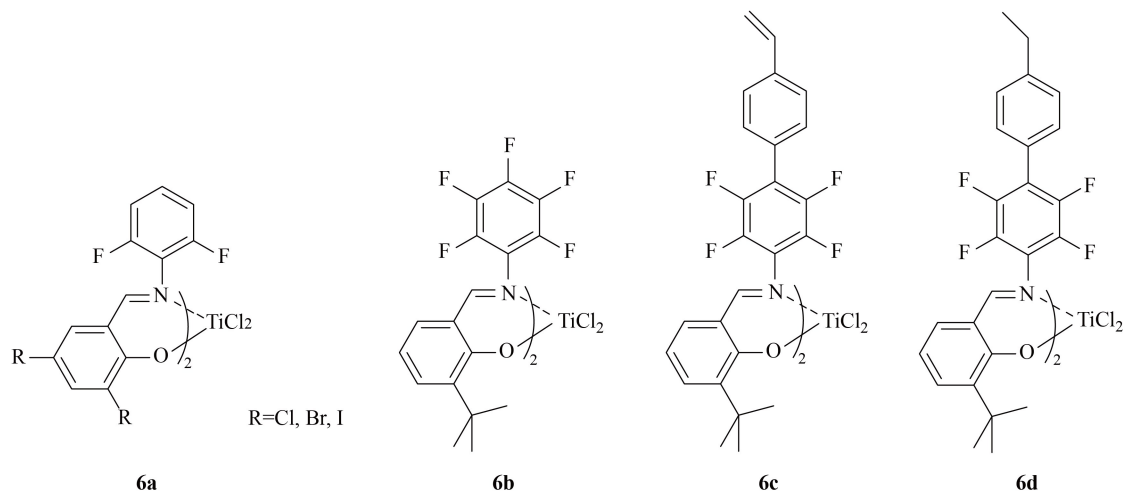


图 6 氟化 FI 催化剂

Figure 6 Fluorinated phenoxy imine-based catalysts

甲苯为溶剂,聚合得到分子量超过 3×10^6 g/mol,分子量分布小于 2 的 UHMWPE,苯氧环上邻卤化物取代基对聚合活性有影响。Forte 等^[48]研究了 FI 催化剂 **6b** 在不同浓度,不同溶剂(甲苯或庚烷或二者混合物)中的催化效率,发现在纯甲苯中,聚合反应速率受乙烯浓度的限制;在纯庚烷中,聚合反应速率受离子对开口的限制;通过两种溶剂混合使用,克服这两种限制,该催化剂体系在 10 °C 下聚合可以得到分子量超过 7×10^6 g/mol 的 UHMWPE。然而,在 *N*-芳基对位引入 4-乙烯基苯基(**6c**)或 4-乙基苯基取代基(**6d**),30 °C 下得到的聚合物分子量却低于 2×10^6 g/mol,前者得到的聚合物分子量更高而后者聚合活性更高^[49]。

此外,FI 锆催化剂同样可以催化 UHMWPE 的合成^[50]。聚合物的分子量与位于活性位点附近的取代基的体积有很大的关系,通过改变配体结构并选择合适的助催化剂,实现聚合物分子量的

调控。如图 7 所示,当 **7a** 以 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 为助催化剂可以制备得到黏均分子量为 5.05×10^6 g/mol 的 UHMWPE。MAO 为助催化剂时,在 *N*-苯基邻位引入一个烷基可以提高聚合物分子量,对位或间位取代烷基的引入对聚合物分子量影响反而较小,用金刚烷基或异丙苯基替代氧基邻位的叔丁基,同样可以获得黏均分子量超过 1×10^6 g/mol 的乙烯聚合物,相同条件下,得到的聚合物分子量 $7b < 7d < 7c < 7e$ 。

Naudorf 等^[51]将 FI 催化剂(图 8)负载于聚环氧乙烷和吡啶功能化的聚苯乙烯载体, TiBA 或三辛基铝为助催化剂,异丁烷为溶剂,溶液聚合得到 UHMWPE,分子量最高达到 7×10^6 g/mol,分子量分布为 3 ± 0.5 。

4 后过渡金属催化剂

用于制备 UHMWPE 的均相催化剂中,镍是

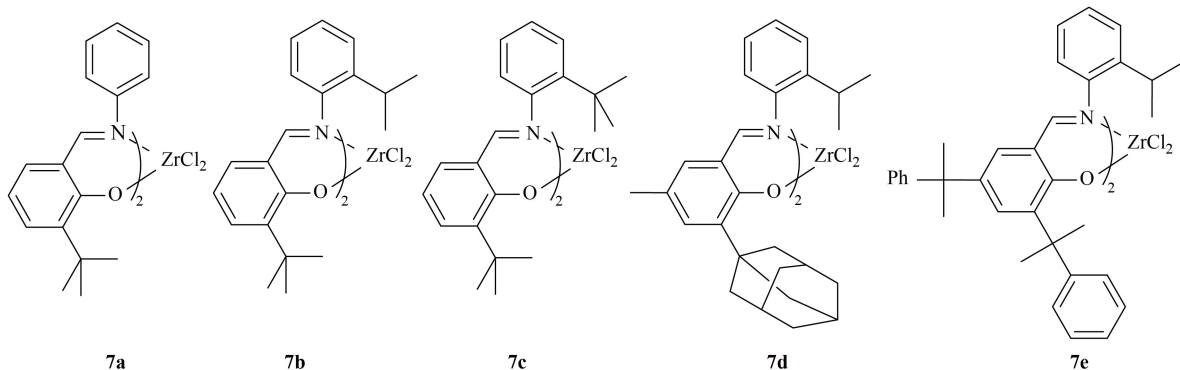


图 7 FI 锆催化剂

Figure 7 Phenoxy imine-based zirconium catalysts

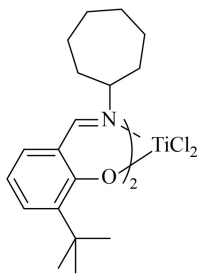
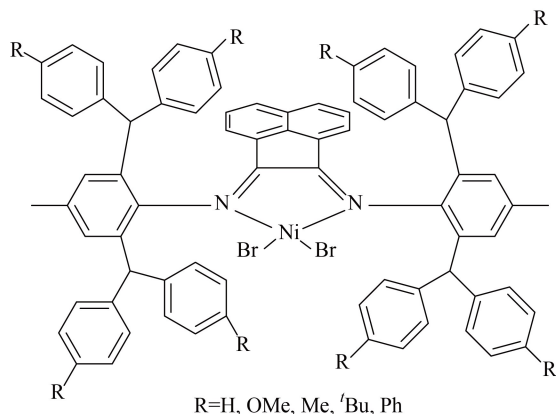


图 8 FI 钛催化剂

Figure 8 Phenoxyl imine-based titanium catalysts

仅次于钛的第二常用金属,自 1995 年 Brookhart 发现 α -二亚胺型镍、钯催化剂以来,大量后过渡金属催化剂用于烯烃聚合,这些催化剂最显著的特点是链行走机制,金属中心沿着聚合物链通过 β -H 消除和重新插入而移动,形成支化的聚合物材料。此外,这类催化剂能产生高聚合活性和高分子量的关键是配体中存在大量的邻芳基取代基,提高了催化剂的稳定性,减缓了链转移过程^[52,53]。

后过渡金属催化剂在乙烯聚合中具有很强的“链行走”能力,为实现支化 UHMWPEs 提供了巨大的潜力。代胜瑜等^[54]合成了一系列具有单侧大位阻基 α -二亚胺镍配合物(图 9),用于催化乙烯聚合,得到了具有热塑性弹性体特性的新型超高分子量聚乙烯。该催化剂以 Et_2AlCl 为助催化剂,具有较高的乙烯聚合活性 $0.84 \times 10^3 \sim 5.1 \times 10^3 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Ni h})^{-1}$, 120°C 聚合活性可以达到 $7.04 \times 10^3 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Ni h})^{-1}$,聚合得到了中高度支化(26~71/1000C)的 UHMWPEs,重均分子量高达 $4.5 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ($\text{R}=\text{tBu}$),远端取代基 R 对配合物的催化性能和聚合物力学性能具有显著影响。该催化剂体系得到的 UHMWPE 具有较

图 9 苈基 α -二亚胺镍配合物Figure 9 Acenaphthene-Based α -diimine nickel catalysts

好的机械强度,聚合物断裂伸长率可以达到 877%,当取代基 R 为 F 或 CF_3 时,其弹性应变恢复率可以达到 75%^[55]。

陈昶乐等^[56]合成了如图 10 所示的 α -二亚胺钯催化剂,以四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠为助催化剂,随着配体对活性中心位阻的增加,聚合活性及聚合物分子量都有所提高,聚合物支化度从 116/1000C 降至 25/1000C (20°C)。此外,该课题组还研究了空间效应和电子效应的协同作用对催化剂性能的影响,配体电子效应和空间位阻效应的协同作用对催化剂链行走有一定抑制作用, 100°C 下, **10g** 的聚合活性是 **10h** 的 2 倍,得到的聚合物分子量也高于 **10h**,达 $4 \times 10^6 \text{ g/mol}$,聚合物支化度为 **10h** 的二分之一^[57]。

Xia 等^[58]采用协同双层空间位阻策略与旋转限制策略相结合的协同策略设计合成了一系列 α -二亚胺镍催化剂 **10j**~**10n**,这种具有柔性约束和刚性约束的镍催化剂比自由旋转的镍催化剂更容易得到高分子量聚合物,MAO 为助催化剂, **10n** 可以催化乙烯得到重均分子量达 $7 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的 UHMWPE (30°C , 3 MPa)。**10l** 相较于 **10j**、**10k**,刚性五元环更有效地阻挡了金属中心的轴向位置,旋转限制策略有效增强了第二层的空间位阻,从而进一步提高聚合物的分子量。**10l** 的平面苈基主链与镍基螯合环位于共面配位球上,对镍中心的保护作用较小, **10n** 丁二酮衍生骨架使活性中心具有较大的空间位阻,使得 **10n** 得到分子量更高、支化度更低的 UHMWPE,在丁二酮基链和刚性咪唑轴向取代基的最佳组合下,优选的镍催化剂能够产生几乎线性的超高活性 UHMWPE。

简忠保等^[59,60]通过 NiBr_2 与刚性和空间约束的 α -二亚胺配体的反应,合成了如图 11 所示的 α -二亚胺镍、钯催化剂,MAO 为助催化剂时, **11a** 表现出较高的聚合活性,最高可以得到分子量 $1.66 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 且高度支化的 UHMWPE,支化度为 101/1000C。随聚合温度的升高,聚合物分子量降低、支化度增大, α -二亚胺钯催化剂 **11b** 也可以聚合得到分子量 $2.73 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的高支化 UHMWPE。该团队还采用氟效应和/或空间位阻效应设计了化合物 **11c**~**11h**, AlEt_2Cl 为助催化剂,在 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ 高温下催化乙烯均聚。其中,虽然未氟化的 **11c** 聚合活性较高,但在 150°C 没有聚合活性,远端氟取代的 **11d** 在 150°C 下同样没

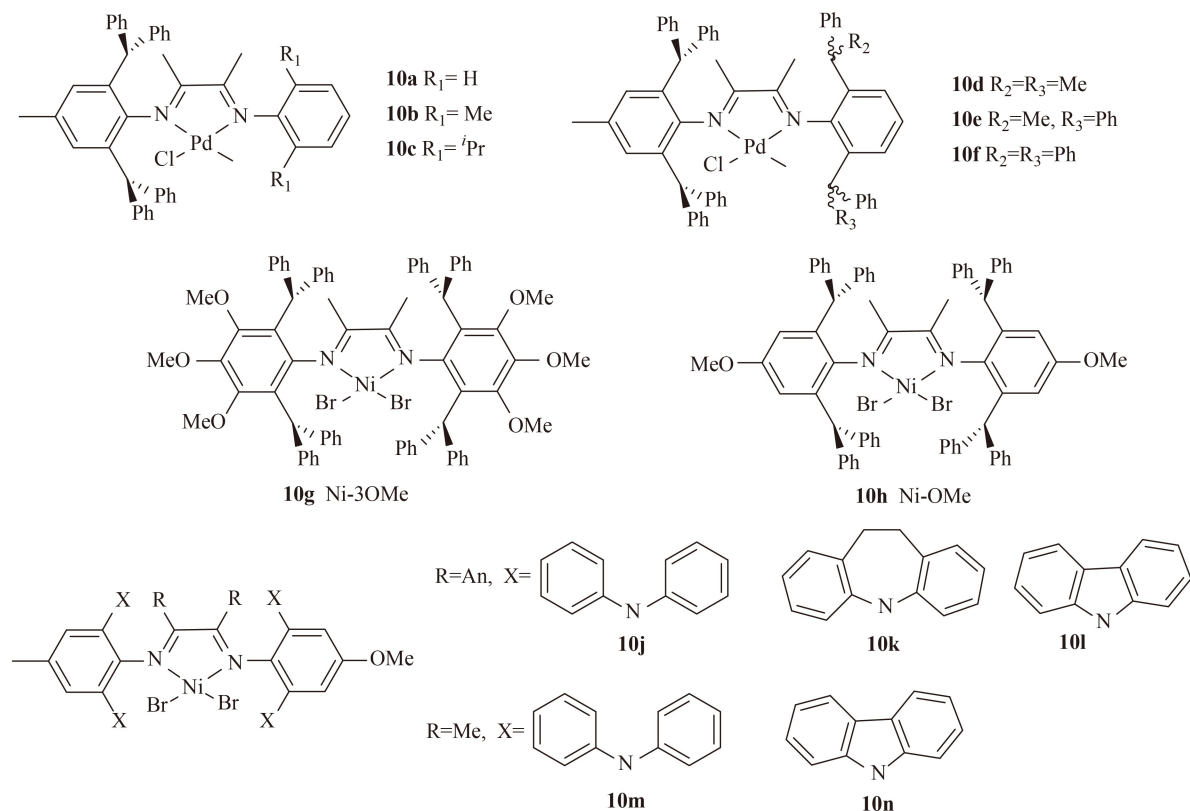
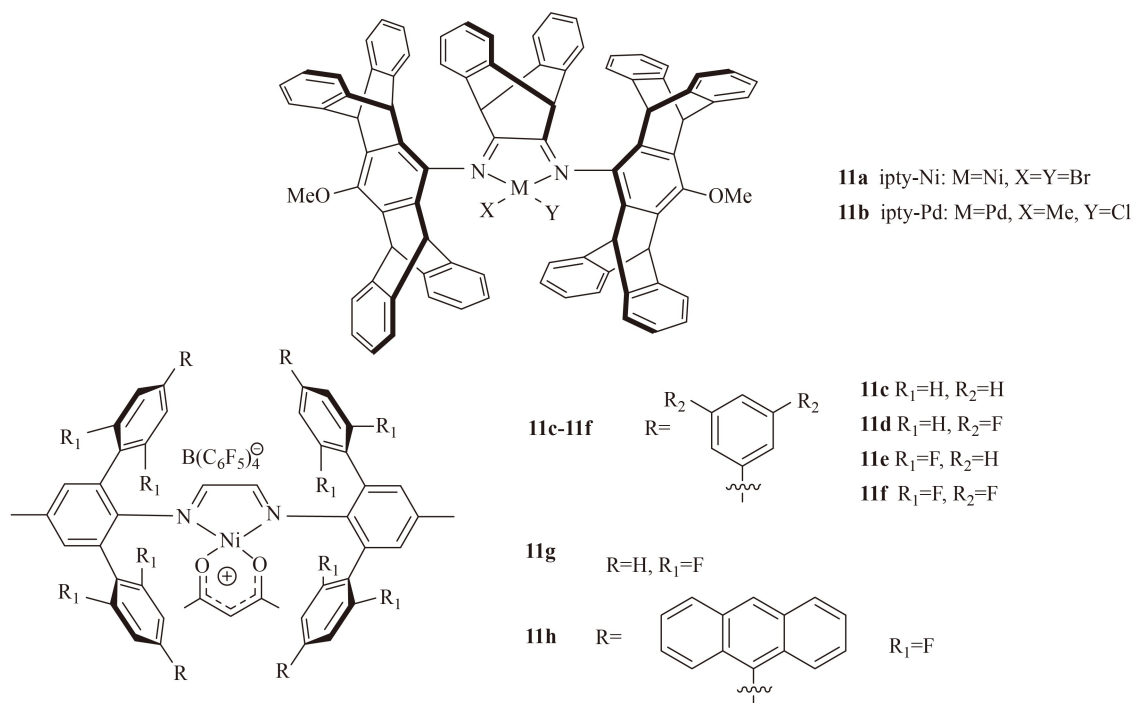
图 10 α -二亚胺镍、钯配合物Figure 10 α -Diimine nickel and palladium complexes

图 11 镍、钯系催化剂

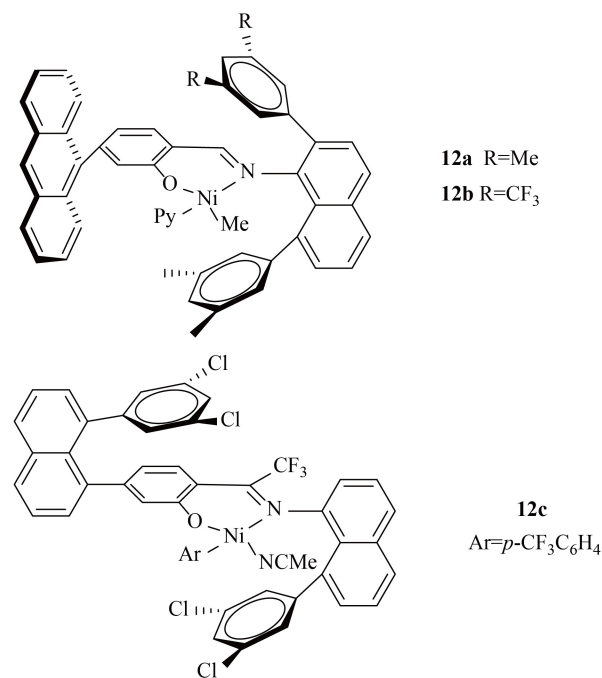
Figure 11 Nickel and palladium based catalysts

有聚合活性,这表明单一的位阻效应无法提高催化剂热稳定性,在邻近镍活性中心苯环邻位引入

氟原子,得到的 **11e** 和 **11f** 不仅在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,而且能够在高温下聚合得到分子量超过 $2 \times 10^6\text{ g/mol}$ 的

UHMWPE, 相对分子量分布降至 1.21~1.39, 表现出活性聚合特征^[61]。

除了 α -二亚胺镍、钯配合物, 中性镍配合物亲氧性低, 通过活性中心远端取代基效应可以调控聚合物分子量及支化度^[62]。Brookhart 等^[63] 合成了含有 8-芳基萘胺的中性镍配合物(图 12), 作为乙烯聚合催化剂, 得到低支化 UHMWPEs。配合物 **12a** 和 **12b** 表现出良好的热稳定性, 在 50 °C 或更低的温度下, **12b** 具有很高的乙烯聚合活性 (TOF = $1.7 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, 50 °C, 600 psi), 聚合物分子量可以达到 $3.0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 支化度为 4~31/1000C, 填补了高度线性 UHMWPE 和二亚胺镍催化剂合成的高度支化 UHMWPE 之间的空白。配合物 **12c** 的两个 3,5-二氯芳基对镍活性中心有轴向空间屏蔽作用, 这种屏蔽导致链转移速率远低于乙烯插入率, 能够聚合得到数均分子量超过 $4 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的 PE, 分子量分布小于 1.17, 乙烯压力从 2.8 MPa 降低到 1.4 和 0.7 MPa, 该催化剂体系 TOF 从约 $5.7 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 降低到 4.8×10^4 和 $3.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ ^[64]。通过二苯并环庚烯基屏蔽中性镍活性中心的顶端位置, 如图 12 中 **12i** 和 **12l**, 抑制链转移和支链的形成, 可以催化乙烯聚合得到低支化 UHMWPE, 分子量可以达到 $5 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 支化度小于 0.1/1000C^[65]。



陈昶乐等^[66] 利用“离子锚定负载策略”, 如图 13 所示, 在过渡金属配合中引入 ONa 取代基, 制备了 SiO₂、MgO、ZnO、Al₂O₃ 以及 TiO₂ 负载的过渡金属催化剂, 该催化剂体系的催化活性和制备得到的聚乙烯分子量与载体金属氧化物的碱性顺序相同, 载体碱性: MgO > ZnO > Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂。其中 MgO 负载的 **13a** 催化剂 Ni-ONa-MgO 能够催化乙烯聚合, 得到数均分子量 $3.6 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的 UHMWPE, MgO 负载的 **13b** 活性更高, 制备得到的 UHMWPE 分子量也更高, 达到 $4.5 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 。离子锚定负载策略制备的钛系催化剂 **13c** 同样可以催化乙烯聚合得到 UHMWPE, 该催化剂体系还具有良好的共聚性能。此外, 该团队还提出“离子簇策略”用于控制聚合物形貌, 实现了沉淀/淤浆聚合法制备极性官能团化聚烯烃^[67]。

此外, Brookhart 报道了三-1-金刚酰基磷镍基配合物(图 14), 以 MAO 为助催化剂, 可以得到近似线性的 UHMWPE, M_n 可以达到 $1.68 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 该催化剂体系具有较高的初始活性, 达到 $3.7 \times 10^3 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Ni h})^{-1}$ ^[68]。

5 其他催化剂体系

在 Al 助催化剂 (Et₂AlCl、Me₂AlCl、EtAlCl₂

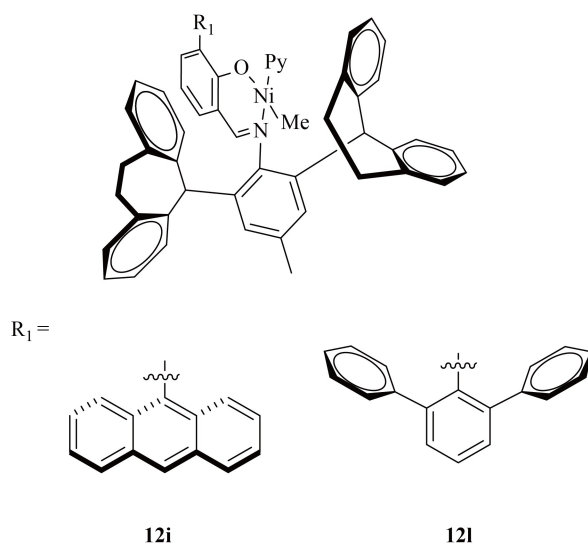


图 12 中性镍配合物

Figure 12 Neutral nickel complexes

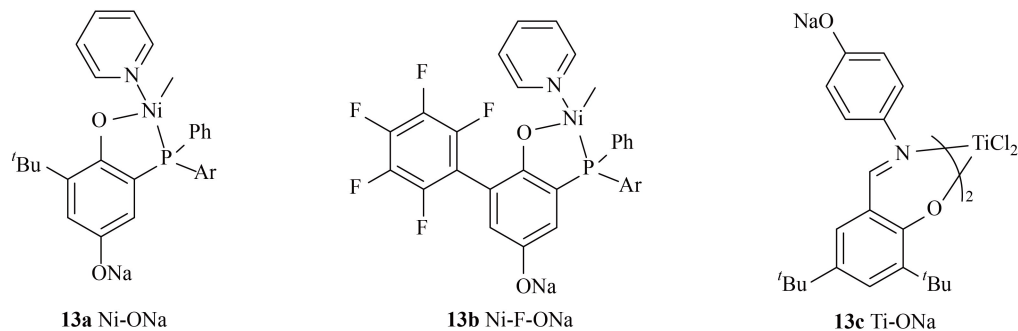


图 13 离子锚定负载策略催化剂体系

Figure 13 Ionic anchoring strategy for the heterogenization of various transition metal catalysts

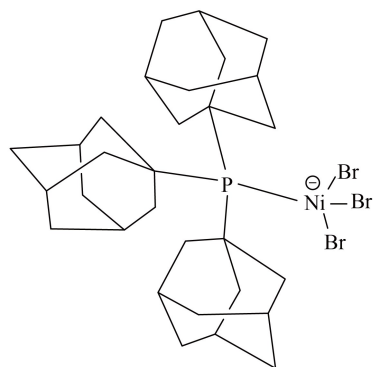


图 14 三-1-金刚酰基磷镍基配合物

Figure 14 Ni(II)-triadamantylphosphine catalyst

等)存在下,(酰亚胺)钒(V)二氯配合物对乙烯具有很好的聚合活性,得到高分子量聚乙烯。Nomura 等研究发现,在乙烯聚合过程中,该催化剂体系催化活性高度依赖于所使用的铝助催化剂,甲苯中催化活性呈现如下规律: $i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ ($5.2 \times 10^4 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol V h})^{-1}$) $>$ EtAlCl_2 ($3.74 \times 10^4 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol V h})^{-1}$) $>$ Me_2AlCl ($2.75 \times 10^4 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol V h})^{-1}$) $>$ Et_2AlCl ($1.17 \times 10^4 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol V h})^{-1}$) $>$ MAO ($2.93 \times 10^3 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol V h})^{-1}$),当 R_1 为 Me, R_2 为 $i\text{Pr}$ 时,配合物 **15a** 可以得到分子量达 $6 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的聚乙烯;

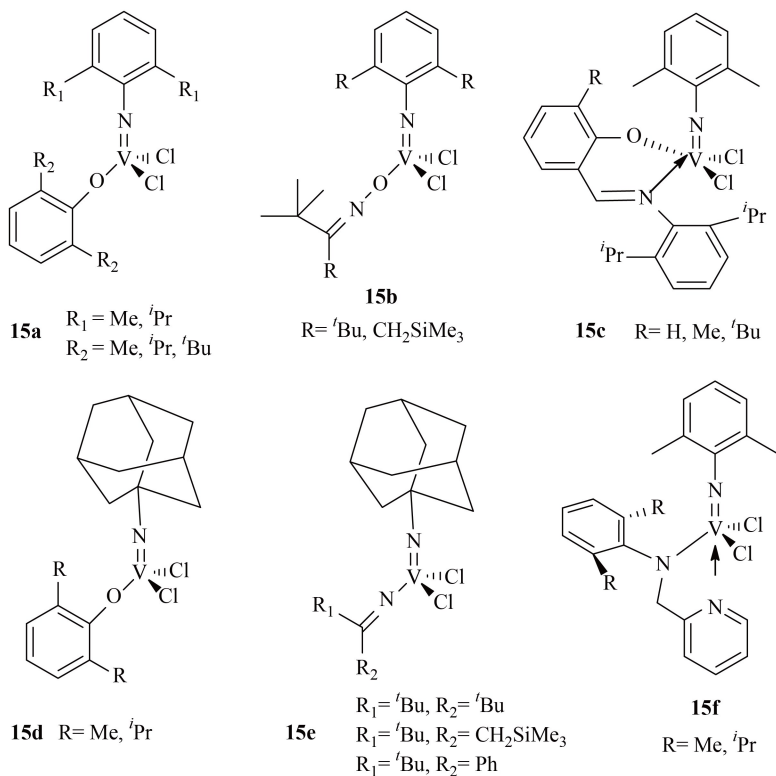


图 15 钒基配合物

Figure 15 Vanadium based complexed

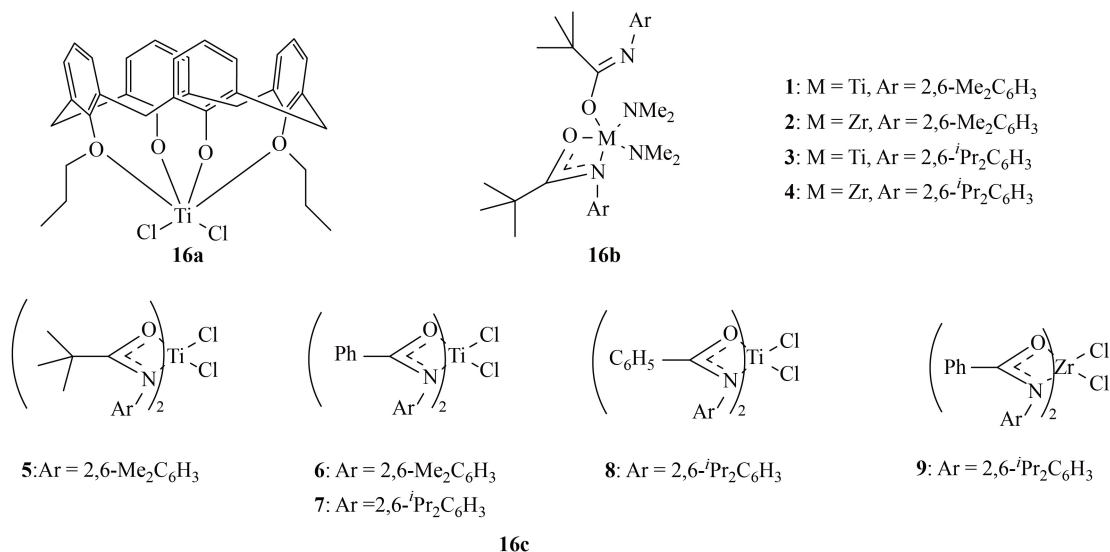


图 16 杯环芳烃钛配合物及酰胺钛、锆配合物

Figure 16 Titanium calix[4]arene complex, titanium amide complexes and zirconium amide complexes

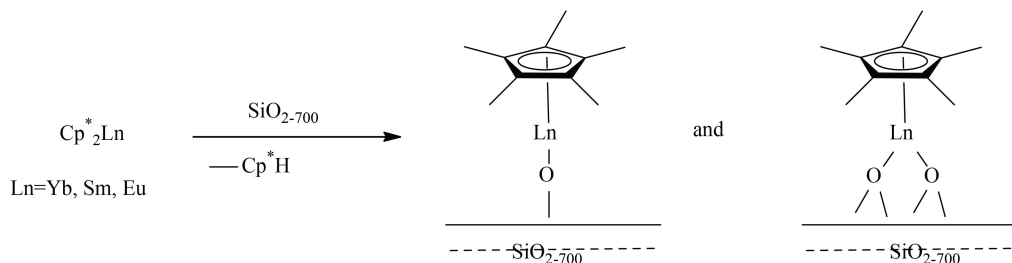


图 17 硅胶负载的环戊二烯系配合物

Figure 17 Silica-supported lanthanocene

当 R 为 Me 时,配合物 **15f**(图 15)可以聚合得到黏均分子量 8.96×10^6 g/mol 的 UHMWPE,该催化剂体系聚合物黏均分子量甚至可以达到 9.87×10^6 g/mol^[69~72]。

Frediani 等^[73]合成了杯环芳烃钛化合物 **16a**,在甲苯中,MAO 为助催化剂,活性最高可以达到 $65.9 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Ti h})^{-1}$ (90 °C),聚合物黏均分子量可以达到 4×10^6 g/mol 以上。Horrillo-Martinez 等^[74]制备的二酰胺二氨钛、锆配合物 **16b** 和二酰胺二氯钛、锆配合物 **16c**(图 16)均可以催化乙烯得到 UHMWPE,配合物 **16c** 得到的聚

乙烯分子量更高,相对分子量分布更窄。

Allouche 等^[75]采用硅胶负载的茂锆、茂钆催化乙烯在 50 °C、2 MPa 下聚合(图 17),在无助催化剂参与下,负载后的钆系茂化合物催化活性是负载前的 3~4 倍,聚合物分子量大幅提升,达 3×10^6 g/mol 以上。

如图 18 所示,具有二元酸配体的烷氧基钛(IV)配合物(**18a**~**18f**),在 $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n} + \text{Bu}_2\text{Mg}$ 二元助催化剂存在下,聚合物分子量可以达到 8×10^6 g/mol^[76~78]。

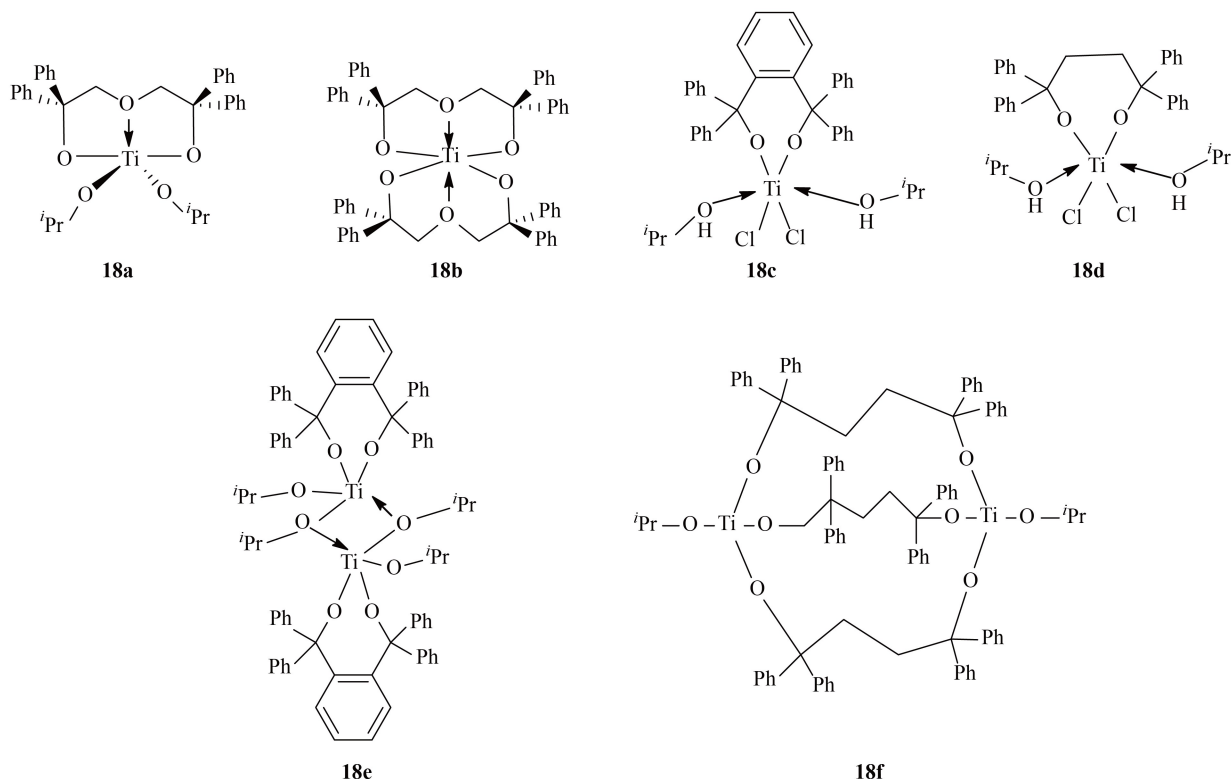


图 18 烷氧基钛(IV)配合物

Figure 18 Titanium(IV) diolate complexes

6 结语

Z-N 催化剂仍然是目前工业上主要应用的烯烃聚合催化剂体系,对于 Z-N 催化剂体系的研究主要集中于催化剂载体的设计与开发。单活性中心催化剂,如茂金属催化剂、FI 催化剂、后过渡金属催化剂催化乙烯聚合,通过配体的设计与合成,可以实现聚合物结构的精准调控,得到高分子量窄分布 UHMWPE、解缠结 UHMWPE、支化 UHMWPE 等具有特殊结构性能的 UHMWPE,然而,单活性中心催化剂体系的工业化应用尚需克服反应条件、催化剂成本和活性等方面困难。

参考文献:

- [1] Sobieraj, M. C.; Rimnac, C. M. Ultra high molecular weight polyethylene: mechanics, morphology, and clinical behavior. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2009**, 2(5), 433-443.
- [2] Bracco, P.; Bellare, A.; Bistolfi, A.; Affatato, S. Ultra-high molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. A review. *Materials*, **2017**, 10(7), 791.

- [3] Hussain, M.; Naqvi, R. A.; Abbas, N.; Khan, S. M.; Nawaz, S.; Hussain, A.; Zahra, N.; Khalid, M. W. Ultra-high-molecular-weight-polyethylene (UHMWPE) as a promising polymer material for biomedical applications: a concise review. *Polymers*, **2020**, 12(2), 323.
- [4] 钟韬. 超高分子量聚乙烯生产及市场现状与应用领域. *中国石油和化工标准与质量*, **2017**, 37(24), 39-40.
- [5] 齐姝婧, 韩勇锡, 张伟. 超高分子量聚乙烯生产及市场现状与应用领域. *化学工业*, **2017**, 35(3), 23-25.
- [6] Patel, K.; Chikkali, S. H.; Sivaram, S. Ultra-high molecular weight polyethylene: catalysis, structure, properties, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 109, 101290.
- [7] Yang, H. G.; Yilmaz, G.; Jiang, J.; Xie, J.; Langstraat, T.; Chu, R.; van Es, M.; Garg, P.; Turng, L. S. Pelletizing ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powders with a novel tapered die and addition of high density polyethylene (HDPE): processing, morphology, and properties. *Polymer*, **2022**, 256, 125171.
- [8] Amurin, L. G.; Felisberto, M. D.; Ferreira, F.

- L. Q.; Soraes, P. H. V.; Oliveira, P. N.; Santos, B. F.; Valeriano, J. C. S.; de Miranda, D. C.; Silva, G. G. Multifunctionality in ultra high molecular weight polyethylene nanocomposites with reduced graphene oxide: hardness, impact and tribological properties. *Polymer*, **2022**, 240, 124475.
- [9] Macuvelo, D. L. P.; Nones, J.; Matsinhe, J. V.; Lima, M. M.; Soares, C.; Fiori, M. A.; Riella, H. G. Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: a brief review. *Mater. Sci. Eng. C*, **2017**, 76, 1248-1262.
- [10] Bodkhe, D. V.; Chikkali, S. H. Ti-iminocarboxylate catalyzed polymerization of ethylene to highly crystalline, disentangled, ultrahigh molecular weight polyethylene. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 182, 111725.
- [11] Zamfirova, G.; Pereña, J. M.; Benavente, R.; Pérez, E.; Cerrada, M. L.; Nedkov, E. Mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene obtained with different cocatalyst systems. *Polym. J.*, **2002**, 34(3), 125-131.
- [12] 彭伟, 王霞, 宋赛楠, 穆蕊娟, 刘强, 叶鹏博, 李广全, 黄安平. 丙烯聚合 Ziegler-Natta 催化剂模拟计算研究进展. *广东化工*, **2021**, 48(20), 129-133.
- [13] Chadwick, J. C. *Ziegler-Natta Catalysts*. Netherlands: John Wiley & Sons, Inc. **2003**.
- [14] 杨岭. 超高分子量聚乙烯催化聚合研究进展. *石油化工*, **2019**, 48(7), 741-745.
- [15] Piovano, A.; Signorile, M.; Braglia, L.; Torelli, P.; Martini, A.; Wada, T.; Takasao, G.; Taniike, T.; Groppo, E. Electronic properties of Ti sites in Ziegler-Natta catalysts. *ACS Catal.*, **2021**, 11(15), 9949-9961.
- [16] Zhang, H. X.; Shin, Y. J.; Lee, D. H.; Yoon, K. B. Preparation of ultra high molecular weight polyethylene with $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ catalyst: effect of hydrogen and cocatalyst on molecular weight and molecular weight distribution. *Macromol. Res.*, **2012**, 20(1), 112-115.
- [17] Shin, Y. J.; Zhang, H. X.; Yoon, K. B.; Lee, D. H. Preparation of ultra high molecular weight polyethylene with $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ catalysts: effect of temperature and pressure. *Macromol. Res.*, **2010**, 18(10), 951-955.
- [18] Zhang, H. X.; Shin, Y. J.; Lee, D. H.; Yoon, K. B. Preparation of ultra high molecular weight polyethylene with $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ catalyst: effect of hydrogen and cocatalyst on molecular weight and molecular weight distribution. *Macromol. Res.*, **2012**, 20(1), 112-115.
- [19] Jamjah, R.; Zohuri, G. H.; Javaheri, M.; Nekoomanesh, M.; Ahmado, S.; Farhadi, A. Synthesizing UHMWPE using Ziegler-Natta catalyst system of MgCl_2 (ethoxide type)/ TiCl_4 /tri-isobutylaluminum. *Macromol. Symp.*, **2008**, 274(1), 148-153.
- [20] Batinas-Geurts, A. A.; Friederichs, N. H.; Schoffelen, T.; Zuidema, E. Catalyst system for the production of ultra-high molecular weight polyethylene. Riyadh, US 2014/0296454 A1, 2014-10-02.
- [21] Friederichs, N. H. Process for the production of polyethylene. Riyadh, US 2011/0269925 A1, 2011-11-03.
- [22] Friederichs, N. H.; Gerlofsma, R. Catalyst system and a process for the production of a polyethylene in the presence of this catalyst system. Riyadh, US 9637571 B2, 2017-05-02.
- [23] Batinas-Geurts, A. A.; Friederichs, N. H.; Schoffelen, T.; Zuidema, E. Catalyst system for the production of ultra-high molecular weight polyethylene. Riyadh, US 9518135 B2, 2016-12-13.
- [24] 王方, 蒋斌波, 王靖岱, 阳永荣. 结构化纳米 Ziegler-Natta 催化剂制备超高分子量聚乙烯. *高分子学报*, **2013**, (8), 985-992.
- [25] Bando, Y.; Chammingkwan, P.; Terano, M.; Taniike, T. Synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene using $\text{MgO}/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ core-shell catalysts. *Macromol. Chem. Phys.*, **2018**, 219(10), 1800011.
- [26] Chammingkwan, P.; Bando, Y.; Mai, L. T. T.; Wada, T.; Thakur, A.; Terano, M.; Sinthusai, L.; Taniike, T. Less entangled ultrahigh-molecular-weight polyethylene produced by nano-dispersed Ziegler-Natta catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(7), 2818-2827.
- [27] Chammingkwan, P.; Bando, Y.; Terano, M.; Taniike, T. Nano-dispersed Ziegler-Natta catalysts for 1 μm -sized ultra-high molecular weight polyethylene particles. *Front. Chem.*, **2018**, 6, 524.
- [28] Chen, M.; Chen, Y. M.; Li, W.; Liang, P.; Ren, C. J.; Jiang, B. B.; Wang, J. D.; Yang, Y. R. Synthesis of weakly entangled ultra-high-molecular-weight polyethylene with a fine particle size. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(8), 3354-

- 3362.
- [29] Yue, Z.; Wang, N.; Cao, Y.; Li, W.; Dong, C. D. Reduced entanglement density of ultrahigh-molecular-weight polyethylene favored by the isolated immobilization on the MgCl_2 (110) plane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(8), 3351-3358.
- [30] Chen, Y. M.; Liang, P.; Yue, Z.; Li, W.; Dong, C. D.; Jiang, B. B.; Wang, J. D.; Yang, Y. R. Entanglement formation mechanism in the POSS modified heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. *Macromolecules*, **2019**, 52(20), 7593-7602.
- [31] Guo, T.; Zhou, Q.; Chen, Y. M.; Li, W.; Liang, P.; Wang, J. D.; Yang, Y. R. Preparation of weakly entangled and fine-sized ultra-high-molecular weight polyethylene by a MgCl_2 -based Ziegler-Natta catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, 61(45), 16711-16720.
- [32] Li, D. L.; Lei, J. H.; Wang, H. H.; Jiang, M.; Zhou, G. Y. Nanofibrous ultrahigh molecular weight polyethylene synthesized using TiCl_4 as catalyst supported on MCM-41 and SBA-15. *Polym. Bull.*, **2012**, 68(6), 1565-1575.
- [33] Serenko, O. A.; Buzin, M. I.; Tuskaev, V. A.; Gagieva, S. C.; Kolosov, N. A.; Kurmaev, D. A.; Savel'eva, T. F.; Golubev, E. K.; Zubkevich, S. V.; Vasil'ev, V. G.; Nikiforova, G. G.; Korlyukov, A. A.; Bulychev, B. M. A novel Ziegler-Natta-type catalytic system- $\text{TiCl}_4/2, 2'$ -dimethoxy-1,1'-binaphthalene/ $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$ for production of ultrahigh molecular weight polyethylene nascent reactor powders, suitable for solvent-free processing. *Polymers*, **2018**, 10(11), 1281.
- [34] Ostoja Starzewski, K. A.; Xin, B. S.; Steinhauser, N.; Schweer, J.; Benet-Buchholz, J. Donor-acceptor metallocene catalysts for the production of UHMW-PE: pushing the selectivity for chain growth to its limits. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(11), 1799-1803.
- [35] Zhang, F.; Mu, Y.; Wang, J. H.; Shi, Z.; Bu, W. M.; Hu, S. R.; Zhang, Y. T.; Feng, S. H. Synthesis and crystal structures of unbridged bis(4-R-1, 2-diphenylcyclopentadienyl)₂iridium dichlorides (R=phenyl, cyclohexyl), and catalysis for olefin polymerization. *Polyhedron*, **2000**, 19(16-17), 1941-1947.
- [36] Choi, B.; Lee, J.; Lee, S.; Ko, J. H.; Lee, K. S.; Oh, J.; Han, J.; Kim, Y. H.; Choi, I. S.; Park, S. Generation of ultra-high-molecular-weight polyethylene from metallocenes immobilized onto N-doped graphene nanoplatelets. *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34(6), 533-538.
- [37] 柳忠阳, 王军, 王立成, 贺大为, 胡友良. 限定几何构型催化剂的研究进展. *高分子通报*, **2000**, (3), 43-49.
- [38] Stevens, J. C. Constrained geometry and other single site metallocene polyolefin catalysts: a revolution in olefin polymerization. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, 101, 11-20.
- [39] Sieb, D.; Baker, R. W.; Wadepohl, H.; Enders, M. Naphthyridine cyclopentadienyl chromium complexes as single-site catalysts for the formation of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Organometallics*, **2012**, 31(21), 7368-7374.
- [40] Hansen, H. B.; Wadepohl, H.; Enders, M. Improved single-site chromium catalysts with electron rich indenyl ligands for the formation of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2021(13), 1278-1286.
- [41] Mark, S.; Kurek, A.; Mülhaupt, R.; Xu, R.; Klatt, G.; Köppel, H.; Enders, M. Hydridoboranes as modifiers for single-site organochromium catalysts: from low- to ultrahigh-molecular-weight polyethylene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(46), 8751-8754.
- [42] Liu, K. F.; Wu, Q. L.; Gao, W.; Mu, Y.; Ye, L. Half-titanocene anilide complexes $\text{Cp}'\text{TiCl}_2[\text{N}(2, 6-\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{R}^2]$: synthesis, structures and catalytic properties for ethylene polymerization and copolymerization with 1-hexene. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2011(12), 1901-1909.
- [43] Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. FI catalysts: a new family of high performance catalysts for olefin polymerization. *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344(5), 477-493.
- [44] Makio, H.; Fujita, T. Development and application of FI catalysts for olefin polymerization: unique catalysis and distinctive polymer formation. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42(10), 1532-1544.
- [45] Saito, J.; Mitani, M.; Mohri, J. I.; Yoshida, Y.; Matsui, S.; Ishii, S. I.; Kojoh, S. I.; Kashiwa, N.; Fujita, T. Living polymerization of ethylene with a titanium complex containing two phenoxy-imine chelate ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40(15), 2918-2920.
- [46] Mitani, M.; Mohri, J. I.; Yoshida, Y.; Saito, J.; Ishii, S.; Tsuru, K.; Matsui, S.; Furuyama,

- R. ; Nakano, T. ; Tanaka, H. ; Kojoh, S. I. ; Matsugi, T. ; Kashiwa, N. ; Fujita, T. Living polymerization of ethylene catalyzed by titanium complexes having fluorine-containing phenoxy-imine chelate ligands. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (13), 3327-3336.
- [47] Khaubunsongserm, S. ; Hormnirun, P. ; Nanok, T. ; Jongsomjit, B. ; Prasertthdam, P. Fluorinated bis(phenoxy-imine) titanium complexes with methylaluminoxane for the synthesis of ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer*, **2013**, 54(13), 3217-3222.
- [48] Forte, G. ; Ronca, S. Synthesis of disentangled ultra-high molecular weight polyethylene: influence of reaction medium on material properties. *Int. J. Polym. Sci.*, **2017**, 2017, 1-8.
- [49] Wang, Y. ; Fan, H. ; Jie, S. Y. ; Li, B. G. Synthesis and characterization of titanium(IV) complexes bearing end functionalized biphenyl: efficient catalysts for synthesizing high molecular weight polyethylene. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, 41, 68-71.
- [50] Matsui, S. ; Mitani, M. ; Saito, J. ; Tohi, Y. ; Makio, H. ; Matsukawa, N. ; Takagi, Y. ; Tsuru, K. ; Nitabar, M. ; Nakano, T. ; Tanaka, H. ; Kashiwa, N. ; Fujita, T. A family of zirconium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands for olefin polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(28), 6847-6856.
- [51] Naundorf, C. ; Matsui, S. ; Saito, J. ; Fujita, T. ; Klapper, M. ; Müllen, K. Ultrahigh molecular weight polyethylene produced by a bis(phenoxy-imine) titanium complex supported on latex particles. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2006**, 44(9), 3103-3113.
- [52] Tan, C. ; Chen, C. L. Nickel catalysts for the synthesis of ultra-high molecular weight polyethylene. *Sci. Bull.*, **2020**, 65(14), 1137-1138.
- [53] Antonov, A. A. ; Bryliakov, K. P. Post-metallocene catalysts for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene: recent advances. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 142, 110162.
- [54] Guo, L. H. ; Lian, K. B. ; Kong, W. Y. ; Xu, S. ; Jiang, G. R. ; Dai, S. Y. Synthesis of various branched ultra-high-molecular-weight polyethylenes using sterically hindered acenaphthene-based α -diimine Ni(II) catalysts. *Organometallics*, **2018**, 37 (15), 2442-2449.
- [55] Zhu, N. N. ; Khan, M. A. ; Pang, W. M. ; Behzadi, S. ; Qasim, M. Synthesis of ultra-high molecular weight polyethylene elastomers by *para-tert*-butyl dibenzhydryl functionalized α -diimine nickel catalysts at elevated temperature. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 178, 111497.
- [56] Dai, S. Y. ; Zhou, S. X. ; Zhang, W. ; Chen, C. L. Systematic investigations of ligand steric effects on α -diimine palladium catalyzed olefin polymerization and copolymerization. *Macromolecules*, **2016**, 49(23), 8855-8862.
- [57] Muhammad, Q. ; Tan, C. ; Chen, C. L. Concerted steric and electronic effects on α -diimine nickel- and palladium-catalyzed ethylene polymerization and copolymerization. *Sci. Bull.*, **2020**, 65(4), 300-307.
- [58] Xia, J. ; Kou, S. Q. ; Zhang, Y. X. ; Jian, Z. B. Strategies cooperation on designing nickel catalysts to access ultrahigh molecular weight polyethylenes. *Polymer*, **2022**, 240, 124478.
- [59] Zhang, Y. X. ; Kang, X. H. ; Jian, Z. B. Selective branch formation in ethylene polymerization to access precise ethylene-propylene copolymers. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 725.
- [60] Zhang, Y. X. ; Wang, C. Q. ; Mecking, S. ; Jian, Z. B. Ultrahigh branching of main-chain-functionalized polyethylenes by inverted insertion selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59 (34), 14296-14302.
- [61] Hu, X. Q. ; Kang, X. H. ; Jian, Z. B. Suppression of chain transfer at high temperature in catalytic olefin polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(33), e202207363.
- [62] Mecking, S. ; Schütte, M. Neutral nickel(II) catalysts: from hyperbranched oligomers to nanocrystal-based materials. *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53 (11), 2738-2752.
- [63] Chen, Z. ; Mesgar, M. ; White, P. S. ; Daugulis, O. ; Brookhart, M. Synthesis of branched ultrahigh-molecular-weight polyethylene using highly active neutral, single-component Ni(II) catalysts. *ACS Catal.*, **2015**, 5(2), 631-636.
- [64] Tran, Q. H. ; Brookhart, M. ; Daugulis, O. New neutral nickel and palladium sandwich catalysts: synthesis of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) *via* highly controlled polymerization and mechanistic studies of chain propagation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(15), 7198-7206.

- [65] Wang, C. Q.; Kang, X. H.; Dai, S. Y.; Cui, F. C.; Li, Y. Q.; Mu, H. L.; Mecking, S.; Jian, Z. B. Efficient suppression of chain transfer and branching *via* Cs-type shielding in a neutral nickel(II) catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(8), 4018-4022.
- [66] Zou, C.; Si, G. F.; Chen, C. L. A general strategy for heterogenizing olefin polymerization catalysts and the synthesis of polyolefins and composites. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 1954.
- [67] Tan, C.; Zou, C.; Chen, C. L. An ionic cluster strategy for performance improvements and product morphology control in metal-catalyzed olefin-polar monomer copolymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(5), 2245-2254.
- [68] Kocen, A. L.; Brookhart, M.; Daugulis, O. A highly active Ni(II)-triadamantylphosphine catalyst for ultrahigh-molecular-weight polyethylene synthesis. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 438.
- [69] Nomura, K.; Zhang, W. J. (Imido) vanadium(V)-alkyl, -alkylidene complexes exhibiting unique reactivity towards olefins and alcohols. *Chem. Sci.*, **2010**, 1(2), 161-173.
- [70] Zhang, S.; Nomura, K. (Imido)vanadium complexes as efficient catalyst precursors for olefin polymerization/oligomerization. *Catal. Surv. Asia*, **2011**, 15(2), 127-133.
- [71] Igarashi, A.; Zhang, S.; Nomura, K. Ethylene dimerization/polymerization catalyzed by (adamantylimido)vanadium(V) complexes containing (2-anilidomethyl)pyridine ligands: factors affecting the ethylene reactivity. *Organometallics*, **2012**, 31(9), 3575-3581.
- [72] Nomura, K.; Sagara, A.; Imanishi, Y. Olefin polymerization and ring-opening metathesis polymerization of norbornene by (arylimido)(aryloxo) vanadium(V) complexes of the type $VX_2(NAr)(OAr')$. Remarkable effect of aluminum cocatalyst for the coordination and insertion and ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules*, **2002**, 35(5), 1583-1590.
- [73] Frediani, M.; Sémeril, D.; Comucci, A.; Bettucci, L.; Frediani, P.; Rosi, L.; Matt, D.; Toupet, L.; Kaminsky, W. Ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using a titanium calix[4]arene complex with high thermal stability under polymerization conditions. *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, 208(9), 938-945.
- [74] Horrillo-Martinez, P.; Leitch, D. C.; Ryken, S. A.; Thomson, R. K.; Beard, J. D.; Patrick, B. O.; Schafer, L. L.; Giesbrecht, G. R. Titanium amidate complexes as active catalysts for the synthesis of high molecular weight polyethylene. *Can. J. Chem.*, **2015**, 93(7), 775-783.
- [75] Allouche, F.; Chan, K. W.; Fedorov, A.; Andersen, R. A.; Copéret, C. Silica-supported pentamethylcyclopentadienyl ytterbium(II) and samarium(II) sites: ultrahigh molecular weight polyethylene without co-catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(13), 3431-3434.
- [76] Tuskaev, V. A.; Gagieva, S. C.; Kurmaev, D. A.; Bogdanov, V. S.; Magomedov, K. F.; Mikhaylik, E. S.; Golubev, E. K.; Buzin, M. I.; Nikiforova, G. G.; Vasil'ev, V. G.; Khrustalev, V. N.; Dorovatovskii, P. V.; Bakirov, A. V.; Shcherbina, M. A.; Dzhevakov, P. B.; Bulychev, B. M. Novel titanium(IV) diolate complexes with additional O-donor as precatalyst for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene with reduced entanglement density: influence of polymerization conditions and its implications on mechanical properties. *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, 35(7), e6256.
- [77] Gagieva, S. C.; Tuskaev, V. A.; Fedyanin, I. V.; Buzin, M. I.; Vasil'ev, V. G.; Nikiforova, G. G.; Afanas'ev, E. S.; Zubkevich, S. V.; Kurmaev, D. A.; Kolosov, N. A.; Mikhaylik, E. S.; Golubev, E. K.; Sizov, A. I.; Bulychev, B. M. Novel titanium(IV) diolate complexes: synthesis, structure and catalytic activities in ultrahigh molecular weight polyethylene production. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 828, 89-95.
- [78] Tuskaev, V. A.; Gagieva, S. C.; Lyadov, A. S.; Kurmaev, D. A.; Zubkevich, S. V.; Shatokhin, S. S.; Simikin, V. E.; Mikhaylik, E. S.; Golubev, E. K.; Nikiforova, G. G.; Buzin, M. I.; Vasil'ev, V. G.; Bulychev, B. M. A titanium(IV) complex with an OSO-type ligand as a catalyst for the synthesis of ultrahigh-molecular-weight polyethylene. *Petroleum Chem.*, **2020**, 60(3), 329-333.