前过渡金属催化剂制备超高分子量聚乙烯的研究进展

刘永新 谷 昕 刘绍峰*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 山东省聚烯烃材料与循环利用重点实验室 青岛 266042)

摘 要 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一类重要的高性能聚烯烃材料,具有低密度、无毒、高抗冲击性、卓越的耐磨性和生物相容性,因而在航空航天、国防军工和生物医疗等领域得到广泛应用。然而,UHMWPE 的制备具有挑战性,关键在于催化剂体系不仅要具有高活性,有效抑制链转移和 β-H 消除等副反应,从而促进连续的链增长和高分子量的形成。近年来,采用前过渡金属催化剂制备 UHMWPE 方面取得了显著进展。本文总结了近十年来前过渡金属催化剂制备 UHMWPE 的研究进展,分析了催化剂的配体空间位阻、电子效应及多核协同效应等的影响,阐述了它们在制备 UHMWPE 中起到的作用。

关键词 超高分子量聚乙烯 前过渡金属 茂金属催化剂 非茂金属催化剂

Advances in the Preparation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Using Early Transition Metal Catalysts

Liu Yongxin, Gu Xin, Liu Shaofeng*

(Shandong Key Laboratory of High Performance Polyolefin Materials and Recycling, College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, 266042)

Abstract Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is an important high-performance polyolefin material with low density, non-toxicity, high impact resistance, excellent wear resistance, and good biocompatibility, and is therefore widely used in aerospace, national defense, and biomedical fields. However, the synthesis of UHMWPE presents considerable challenges, as it requires catalytic systems that not only possess high activity but also effectively suppress side reactions such as chain transfer and β-H elimination, thereby facilitating continuous chain growth and high molecular weight formation. In recent years, significant progress has been achieved in the preparation of UHMWPE using early transition metal catalysts. This review summarizes the advances over the past decade in the development of early transition metal catalysts for UHMWPE synthesis, emphasizing the influence of ligand steric and electronic effects as well as multinuclear cooperativity.

Keywords Ultra-high molecular weight polyethylene, Early transition metal, Metallocene catalysts, Non-metallocene catalysts

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种线性聚合物,其分子量超过 $10^6 g \cdot mol^{-1}$,属于高性能聚烯烃材料[1]。UHMWPE 具有低密度、无毒、高抗冲击性、卓越的耐磨性和良好的生物相容性,因而在航空航天、国防军工和生物医疗等领域得到广泛的应用[2~6]。UHMWPE 的性能不仅取决于其分子量及分子量分布,还与聚合物链的缠结程度密切相关。近年来,解缠结超高分子量聚乙烯(dis-UHMWPE)因其较低的链缠结度而受到广泛关注,并展现出优异的固态加工潜力。对于 UHMWPE 的可控制备而言,关键挑战在于如何在保持较高催化活性的同时,有效抑制链转移和 β-H 消除等副反应,从而实现持续链增长和超高分子量形成。与传统 UHMWPE 相比,dis-UHMWPE 的主要特征在于聚合物链间缠结更少,因此在保持超高分子量特征的同时,通常具有更优异的固态拉伸潜力、更低温度下的加工可行性以及更有利的后续取向成型性能[7,8]。其形成通常与聚合

* 联系人,**刘绍峰** 博士,教授,主要从事高性能聚烯烃催化剂的合成与应用,E-mail: shaofengliu@qust.edu.cn

国家自然科学基金项目(52573011 和 22371157)和山东省自然科学基金项目(ZR2024JQ015)资助

2026-02-28 收稿,2026-04-28 接受

过程中聚合物链的有序生长及快速原位结晶密切相关,即新生链在形成高度随机缠结之前,已发生较为规整的排列与结晶。因此,dis-UHMWPE 的获得不仅与催化剂结构和活性中心分布密切相关,也受到聚合条件对链生长方式和结晶动力学调控的显著影响。已有研究表明,dis-UHMWPE 往往更容易在较低聚合温度和较低催化剂浓度条件下形成,因为这些条件有利于提高聚合物链的原位结晶速率,并减少链间随机缠结的产生[8,9]。

用于制备 UHMWPE 的催化剂主要分为三类:Ziegler-Natta(Z-N)催化剂、茂金属催化剂以及非茂金属催化剂[10~13]。目前,商业化的 UHMWPE 产品主要依赖传统的多活性中心 Z-N 催化剂制备,但其所制备的 UHMWPE 往往存在分子量及分子量分布难以精确控制的问题[10]。相比之下,单活性中心催化剂(茂金属和非茂金属催化剂)展现出显著优势,能够实现对分子量及其分布的精准调控[12,14]。茂金属催化剂以环戊二烯基(Cp)或其衍生物为配体,通常具有单一活性中心、较高催化活性和较好的聚合物结构可控性,可用于制备分子量分布较窄、结构较为可控的 UHMWPE。非茂金属催化剂则摆脱了 Cp 配体的结构限制,通过灵活调节多齿螯合配体的电子和空间环境,为 UHMWPE 催化剂的定制化设计提供了更广阔的空间。

相比传统多活性中心 Z-N 催化体系,单活性中心的前过渡金属(特别是第 4 族的钛、锆和铪金属)催化剂在催化活性、聚合物分子量及分子量分布调控以及催化剂结构可设计性等方面表现出明显优势[15]:(1)具有单一活性中心,可制备分子量分布极窄的聚合物;(2)催化活性高;(3)具备卓越的分子量调控能力,通过对配体结构的合理设计,可精细调节金属中心的电子和空间环境,有效抑制 β-H 消除,促进分子链持续增长;(4)可通过双核/多核协同、负载化及双活性中心构筑等策略,实现 dis-UHMWPE、双峰 UHMWPE 等高性能聚乙烯材料的定向合成。

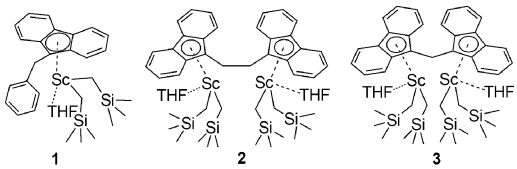
与已有关于 UHMWPE 催化剂研究进展综述[11~13,16]相比,本文更聚焦于“前过渡金属催化剂制备 UHMWPE”这一具体研究方向,重点讨论近十年来均相与负载型茂金属、均相与负载型非茂金属体系在 UHMWPE、dis-UHMWPE 及双峰 UHMWPE 制备中的研究进展。本文不仅对代表性催化剂体系及其聚合结果进行归纳,还分析了配体空间位阻、电子效应、多核协同效应和负载化效应对聚合的影响,希望能为该领域后续研究提供参考。

1 前过渡茂金属催化剂

茂金属催化剂作为典型的单活性中心体系,能够克服传统 Z-N 催化剂多活性中心的局限性。通过调控配位结构来抑制链转移和 β-H 消除,还可以引入双核金属中心协同作用制备 UHMWPE。此外,为了改善操作稳定性并减少反应器结垢问题,负载型茂金属催化剂也被广泛研究。

1.1 均相茂金属催化剂

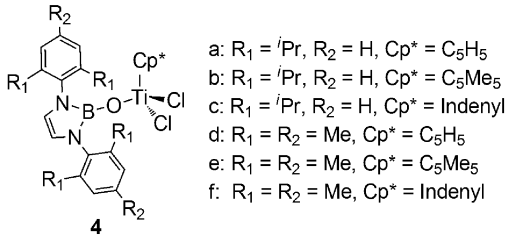
2022 年,Zhang 等[7]报道了一系列芴基钪催化剂 **1~3**(式(1))。在四氢呋喃溶液中用 2 倍量的钪二烷基离子对([Sc(CH_2SiMe_3)$_2$][B(C_6H_5)$_4$])与锂盐配体反应,得到相应的双核催化剂 **2** 和 **3**,产率为 75% 和 71%。与单核催化剂 **1** 相比,由柔性的亚乙基桥连的双核催化剂 **2** 不存在双核协同效应,反而干扰了两种活性物质,导致聚合活性和分子量下降。双核催化剂 **3** 由短而刚性的亚甲基桥连,两个活性中心起到相互协同作用可以抑制链转移,从而制备 UHMWPE。使用 20μmol 的催化剂 **3**,以[Ph_3C][B(C_6F_5)$_4$]作为助催化剂,聚合温度 80 ~ 120 ℃,制备的 UHMWPE 分子量为 1.1×10^6 ~ 2.8×10^6 g·mol^{-1}。此外,由于其特殊的空间位阻环境促使聚合物链在生长期间有序排列,所得 UHMWPE 呈现解缠结结构,从而能在低于熔点的温度下进行加工。室温下固体样品加工可以制备透明的薄膜,而与之对比的商品 UHMWPE 固体加工得到的是易碎粉末。此外,催化剂 **3** 制备的 UHMWPE 拉伸模量为 1.5GPa。



(1)

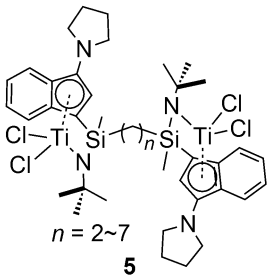
2024 年,Wei 等[17]报道了一系列含大体积供电子氮杂环硼氧配体的单茂钛催化剂 **4**(式(2)),可以有效地催化乙烯和 α-烯烃共聚。他们采用改进的方法高产率地合成了 *N*-杂环硼酸,然后用氢化钠处理硼酸,在室温下加入 $CpTiCl_3$ 的乙醚溶液,得到催化剂 **4**,产率为 47% ~ 78%。其中,催化剂 **4e** 由于 *N*-杂环框架上的侧芳环和钛

金属中心存在相互作用,可以抑制链转移,在 20℃下仅 0.01μmol 催化乙烯均聚时活性达到 $477\times10^6 g\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$,可制备分子量为 1.1×10^6 $g\cdot mol^{-1}$的 UHMWPE。



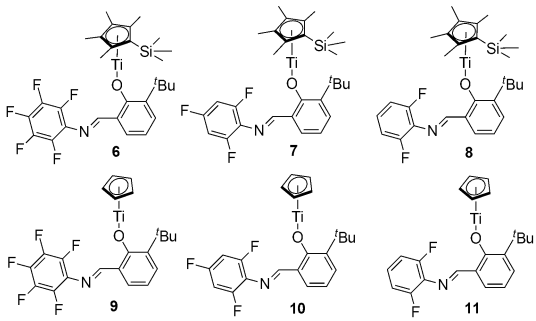
4 (2)

2025 年,Mu 等[18]报道了一系列限定几何构型(CGC)硅桥连双核茚基吡咯烷基钛催化剂 **5**(式(3))。聚合温度对聚合物分子量影响较大,当桥连亚甲基数目 $n=4$ 时,90℃下催化乙烯与 1.5mol/L 的 1-辛烯共聚,能够制备分子量为 $1.0\times10^6 g\cdot mol^{-1}$ 的超高分子量共聚物;不过聚合温度升高会导致聚合活性和分子量下降,表明高温下链转移速率加快。



5 (3)

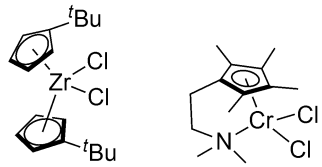
2026 年,Wu 等[19]报道了一系列苯氧基单茂钛催化剂 **6~11**(式(4))。以[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]作为助催化剂,这些催化剂催化乙烯聚合可以制备分子量 3.2×10^6 ~ 7.5×10^6 $g\cdot mol^{-1}$ 的 UHMWPE,并且分子量分布 $Đ\leqslant 2.6$。催化剂中引入吸电子基团氟原子和 Cp 上引入具有较大空间位阻效应的三甲基硅,共同作用限制了聚乙烯链的增长方向,促进了聚乙烯链在聚合过程中的有序排列和快速结晶,形成解缠结链结构。



6 7 8 9 10 11 (4)

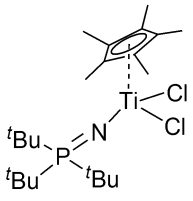
1.2 负载型茂金属催化剂

2017 年,Liu 等[20]将茂锆催化剂 **12** 和茂铬催化剂 **13**(式(5))负载于甲基铝氧烷(MAO)改性的 SiO_2 上,成功合成了双峰 UHMWPE。调节两种催化剂的负载比例可以改变聚合物的分子量和分子量分布。随着负载催化剂中铬催化剂的比例增加,聚合物的分子量也增加;当 Zr/Cr = 2/8 时,双峰 UHMWPE 分子量最高达 $1.9\times10^6 g\cdot mol^{-1}$。



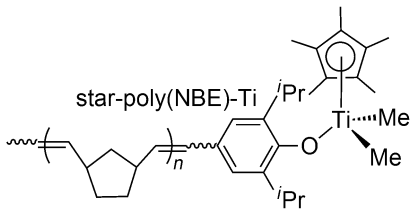
12 13 (5)

2018 年,Lafleur 等[21]采用 MAO 处理的 $MgCl_2$ 为载体,制备了负载型单茂钛催化剂 **14**(式(6)),并将其与双釜串联间歇聚合工艺相结合,通过改变不同反应釜的聚合温度和乙烯浓度,可定制化生产双峰 UHMWPE,其分子量最高达 $4.6\times10^6 g\cdot mol^{-1}$。



14 (6)

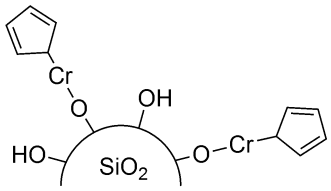
2020 年,Sun 等[22]采用一锅法将降冰片烯和交联剂开环易位聚合(ROMP)合成可溶性星形聚合物载体,将其链端负载单茂钛催化剂 **15**(式(7)),催化乙烯均聚具有很高的活性,制备的 UHMWPE 分子量最高为 $1.6\times10^6 g\cdot mol^{-1}$,且分子量分布较窄($Đ\leqslant 1.7$),与均相单茂钛催化剂的性能相当。



15 (7)

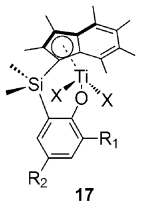
Wang 等[23]利用 SiO_2 表面的羟基,通过简单的负载方法制备了茂铬催化剂 **16**(式(8))。Cr 负载量为 1.7(wt)%时,在 60℃下催化乙烯均聚时表现出最佳活性,制备的 UHMWPE 分子量大于 $3.0\times10^6 g\cdot mol^{-1}$;但随着聚合温度升高,聚合活性下降,而分子量分布变窄。作者还研究了负载型茂铬催化剂 **16** 对乙烯和 1-己烯共聚的催化活

性,随着 1-己烯浓度的增加,聚合活性下降。



16 (8)

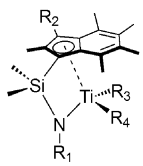
2021 年,Rice 等[24]报道了一系列 CGC 型全甲基茚基苯酚桥连单茂钛催化剂 **17**(式(9)),将其负载于固体甲基铝氧烷(SMAO)、MAO 改性 SiO_2(SSMAO)和 MAO 改性层状双氢氧化物(LDHMAO)。催化剂 **17b** 负载于 SMAO 时聚合活性最高,可以制备 dis-UHMWPE,分子量高达 3.4×10^6 g·mol^{-1}。Williams 等[25]报道了一系列 SMAO 负载的 CGC 型全甲基茚基钛催化剂 **18**(式(9)),其可催化乙烯均聚制备分子量为 1.2×10^6 ~2.7×10^6 g·mol^{-1} 的 UHMWPE。其中,催化剂 **18c** 聚合活性最高。



17

a: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = Me, X = Cl
b: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = ^{t}Bu, X = Cl
c: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = ^{t}Bu, X = Br
d: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = ^{t}Bu, X = I
e: R_1 = CMe_2Ph, R_2 = CMe_2Ph, X = Cl

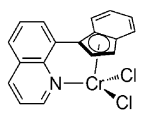
(9)



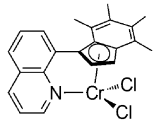
18

a: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = Me, R_3 = R_4 = Cl
b: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = Me, R_3 = R_4 = Me
c: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = Me, R_3 = R_4 = CH_2Ph
d: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = Me, R_3 = R_4 = CH_2SiMe_3
e: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = Me, R_3 = Cl, R_4 = CH_2SiMe_3
f: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = Et, R_3 = R_4 = Cl
g: R_1 = ^{i}Pr, R_2 = Me, R_3 = R_4 = Cl
h: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = ^{n}Bu, R_3 = R_4 = Cl

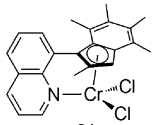
Hansen 等[26]报道了一系列喹啉-茚基铬催化剂 **19**~**25**(式(10))。在茚基上引入供电子的烷基,能够提高催化剂的活性。因此,催化剂 **20**~**25** 的聚合活性都高于催化剂 **19**。将该类型催化剂



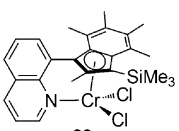
19



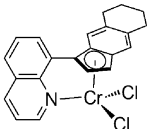
20



21



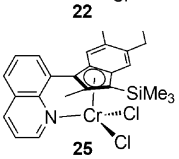
22



23

24

(10)



25

负载于 SiO_2,能够有效抑制向烷基铝链转移,所制备 UHMWPE 的分子量为 1.5×10^6 ~1.8×10^6 g·mol^{-1};特别是负载型催化剂 **25** 催化乙烯和 1-己烯共聚时,所得共聚物的分子量高达 6.8×10^6 g·mol^{-1}。

2 前过渡非茂金属催化剂

非茂金属催化剂摆脱了 Cp 配体的结构限制,通过引入多齿螯合配体,为催化剂提供了更为广阔的分子设计空间。这类催化剂能够在分子层面精确调控金属中心的空间位阻、电子结构以及活性物种的稳定性,从而抑制链转移和 β-H 消除。在前过渡金属体系中,UHMWPE 的形成主要依赖于配体构筑的空间屏蔽效应抑制链转移和 β-H 消除。双核催化剂的两个活性中心可以协同作用,在较高聚合活性条件下进一步提升分子量,展现出突破单核体系极限的潜力。此外,将非茂金属催化剂负载化是实现工程应用的重要方向,合理的负载策略不仅可以提高催化剂的稳定性,还可以通过载体-活性中心协同效应进一步放大配体设计带来的优势。

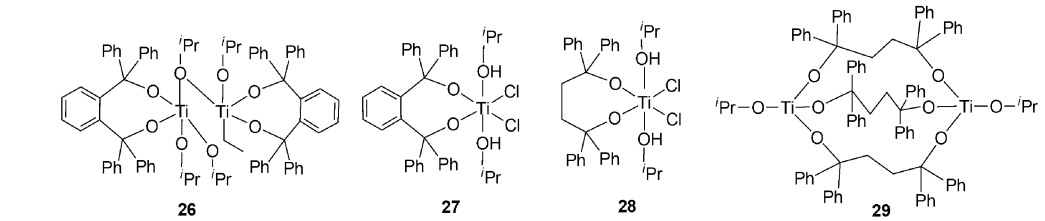
2.1 均相非茂金属催化剂

2.1.1 烷氧钛催化剂

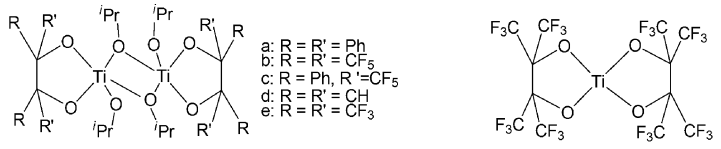
Tuskaev 团队致力于研究二醇烷氧钛催化剂,设计合成了多种二醇结构的烷氧钛催化剂,用于制备 UHMWPE。2017 年,他们[27]以丁二酸和邻苯二甲酸酯为原料合成了配体,再与二氯二异丙醇钛在二氯甲烷中反应得到一系列二醇烷氧钛催化剂 **26**~**29**(式(11))。使用 Et_2AlCl/Bu_2Mg 或 $Et_3Al_2Cl_3/Bu_2Mg$ 活化,在 30℃下催化乙烯均聚,所得 UHMWPE 的分子量达 4.4×10^6 ~8.7×10^6 g·mol^{-1}。此外,新生 UHMWPE 粉末的高孔隙率限定了独特的低堆积密度(0.05~0.12 g/cm^3),使得粉末能在熔融温度以下压缩成型。

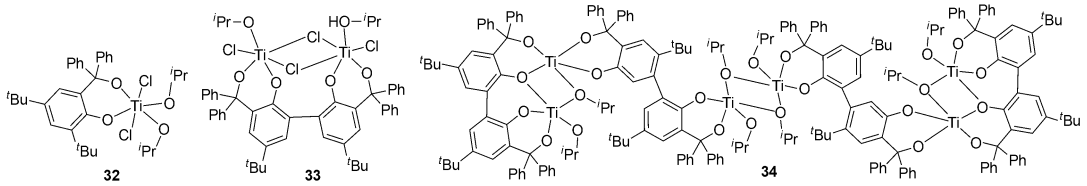
通过对二醇配体结构进行多样化拓展,他们[28]制得具有中等到较高活性的双核烷氧钛催化剂 **30** 和含氟烷氧钛催化剂 **31**(式(11)),可催化制备分子量为 1.1×10^6 ~7.7×10^6 g·mol^{-1} 的 UHMWPE。此外,基于催化剂 **32** 合成了 $[OOOO]^{4-}$型多核催化剂 **33**~**34**(式(12))[29],双核催化剂 **33** 表现出更高的催化活性和热稳定性,并且当催化剂和活化剂相对浓度低时,在低温和低压下可以制备具有低缠结度的分子量为 1.3×10^6 ~4.4×10^6 g·mol^{-1} 的 UHMWPE。基于

羟基苄醇催化剂 **35** 还可合成具有中等催化活性的多核烷氧钛催化剂 **36~37**(式(12))[30],其催化制备的 UHMWPE 分子量为 $1.8\times10^6\sim7.9\times10^6$ g·mol^{-1}。

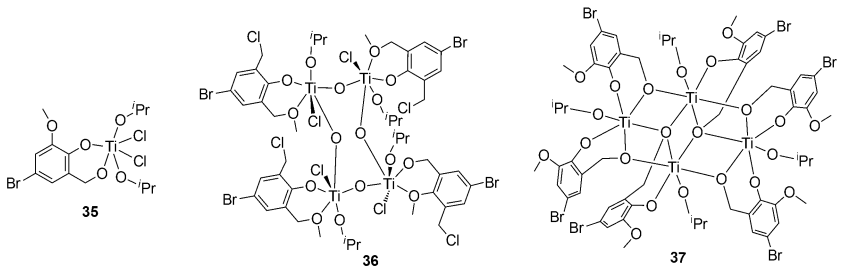


(11)

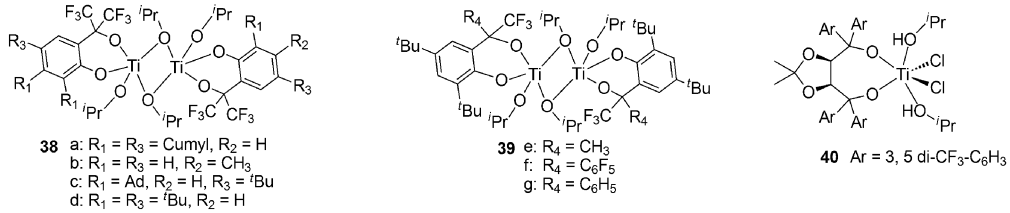




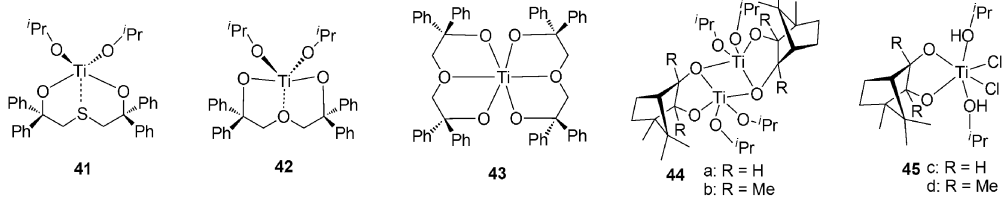
(12)



为了研究含氟取代基的影响,该团队[31]报道了一系列含氟羟基苯酚二醇双核烷氧钛催化剂 **38~39**(式(13)),制备的 UHMWPE 分子量为 $1.0\times10^6\sim3.2\times10^6$ g·mol^{-1}。2020 年,他们报道了含氟二醇烷氧钛催化剂 **40**(式(13)),配体引入吸电子含氟取代基会增加催化聚合活性[32]。但是,MAO 与催化剂的比例超过 500 时会发生向铝链转移,导致聚合物分子量下降。在适宜温度 50℃ 下催化聚合制备的 UHMWPE 分子量为 $1.9\times10^6\sim3.2\times10^6$ g·mol^{-1}。



(13)



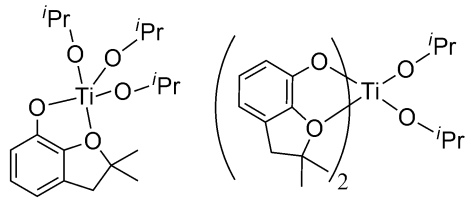
为了研究催化剂二醇配体结构引入杂原子对 UHMWPE 分子量的影响,他们[33]报道了 $[OSO]^-$型二醇烷氧钛催化剂 **41**(式(13))。硫原子的引入提高了催化剂的热稳定性,但是随着聚合温度升高链转移加剧;30℃ 下反应制备的 UHMWPE 分子量为 4.2×10^6g·mol^{-1}。此外,还报道了 $[OOO]^{2-}$型二醇烷氧钛催化剂 **42~43**(式(13))[34],可催化聚合制备分子量为 $1.0\times10^6\sim5.8\times10^6$ g·mol^{-1}的 UHMWPE。

为了研究催化剂二醇配体结构刚性骨架对

UHMWPE 分子量的影响,2022 年,Tuskaev 等[35]报道了樟脑基配体二醇烷氧钛催化剂 **44~45**。樟脑基骨架具有刚性,能够增加催化剂的热稳定性,大空间位阻有利于抑制链转移,催化剂 **44b** 即使在 70℃下也能够催化反应生成 UHMWPE,分子量为 $1.8\times10^6\sim8.4\times10^6$ g·mol^{-1}。

综合来看,Tuskaev 团队的工作表明,二醇配体的电子效应、刚性骨架和氟取代基对抑制链转移具有协同作用,而多核结构在提高热稳定性方面具有一定优势。

2024 年,Wen 等[36]报道了苯并呋喃配体烷氧钛催化剂 **46~47**(式(14)),在温和聚合温度(50~70 ℃)下均具有高活性,所制备的 UHMWPE 分子量为 $1.1\times10^6\sim19.0\times10^6$ g·mol^{-1}。该结果为目前报道的该类催化体系获得的最高分子量。

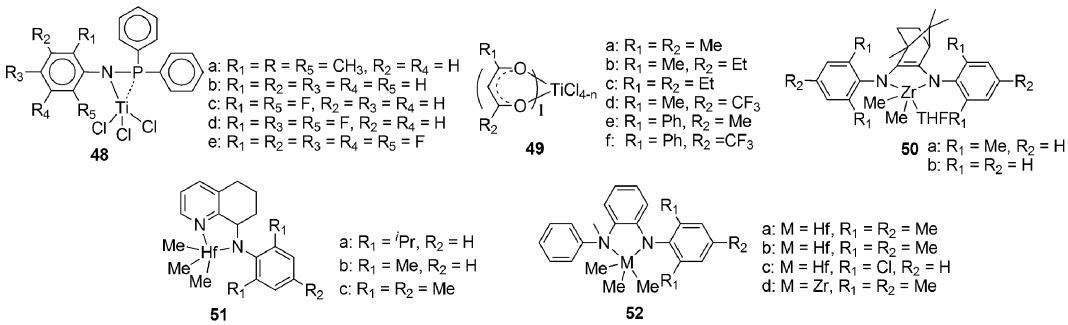


46 **47** (14)

2.1.2 基于[NP]、[OO]、[NN]、[ON]型二齿螯合催化剂

2024 年,Liu 等[37]报道了一系列[NP]二齿苯胺-二苯基膦配位的钛催化剂 **48**((15))。催化剂合成简便,以 MAO 作为助催化剂,所制备 UHMWPE 分子量达 1.4×10^6g·mol^{-1}。该催化剂还表现出对极性基团的耐受性,催化乙烯/1-辛烯/9-癸烯-1-醇三元共聚,制得分子量达 1.3×10^6g·mol^{-1}的超高分子量聚合物。研究表明,配合物的催化聚合活性与取代基有很大的关系,证实了在配体中引入 F 取代基具有显著的效果,可以明显提高配合物的活性和聚合物的分子量,催化剂 **48** 的活性顺序为:**48e> 48d > 48c > 48b > 48a**。

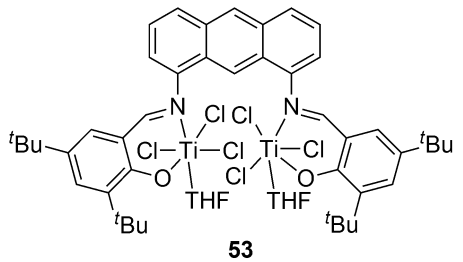
2025 年,Ning 等[38]报道了一系列 β-二酮钛催化剂 **49**(式(15))。在 0℃下,将指定量的 β-二



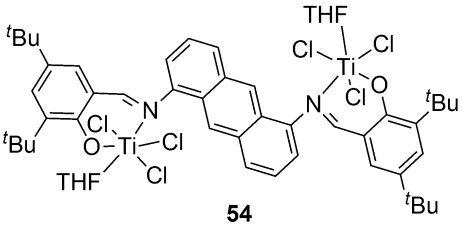
48 **49** **50** **51** **52** (15)

酮配体的甲苯溶液在搅拌下 20min 内滴加到 $TiCl_4$(1eq.)的无水甲苯溶液中。将反应混合物升至室温并搅拌 6h,真空蒸发溶剂得到粗产物,用无水正己烷洗涤并真空干燥,得到催化剂。其可以一锅法催化合成分子量最高达 2.9×10^6g·mol^{-1}的双峰 UHMWPE(聚乙烯蜡/UHMWPE)。通过调节聚合条件和催化剂和助催化剂的相对含量可以制备具有不同聚乙烯蜡含量(2%~60%)的双峰 UHMWPE。在低温(0℃)下聚合时,聚乙烯蜡含量是 5%,有利于双峰 UHMWPE 分子链的解缠结。通过熔体流变学、热分析、固态核磁和固态加工实验,证实双峰聚乙烯中的 UHMWPE 组分以解缠结状态存在。得到的 UHMWPE 拉伸强度>800MPa,模量>56GPa。

本团队报道了多种两齿螯合配位钛、锆和铪催化剂 **50~52**(式(15))。首先在-40℃下使用甲基锂将金属氯化物甲基化,然后与配体反应过夜,经过提纯得到催化剂。基于 α-二亚胺型配体的锆催化剂 **50a** 催化乙烯/1-辛烯共聚时可获得分子量超过 6.0×10^6g·mol^{-1}的 UHMWPE[39],聚合物的分子量依赖配体结构空间位阻对链转移的抑制,而空间位阻小的 **50b** 催化乙烯/1-辛烯共聚时产物分子量为 3.3×10^6g·mol^{-1}。基于氢化喹啉-胺配体的铪催化剂 **51** 催化乙烯均聚,R_1 为位阻较大的^{i}Pr 时,能够有效地抑制链转移,因此产物分子量最高,制备的 UHMWPE 分子量为 $1.1\times10^6\sim1.4\times10^6$ g·mol^{-1}[40]。基于二苯胺配体的锆和铪催化剂 **52** 在[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]作用下会生成两个活性种,可以制备分子量 $1.4\times10^6\sim4.6\times10^6$ g·mol^{-1}的双峰 UHMWPE,并且催化乙烯/1-辛烯共聚时,调节 1-辛烯的浓度可以调节 UHMWPE 双峰的比例[41]。在 MAO 助催化剂存在下,基于蒽桥连双核苯氧亚胺钛的催化剂 *syn*-Ti_2(**53**)的活性分别是 *anti*-Ti_2(**54**)和单核 Ti 的 8.0 倍和 18.6 倍,产物分子量分别是 *anti*-Ti_2 和单核 Ti 的 2.3 倍和 2.0 倍(式(16))。**53** 在 0.1MPa 下催化



53



54

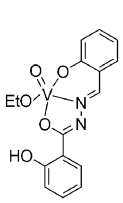
(16)

乙烯均聚可以制备分子量 1.1×10^6 g·mol^{-1} 的 UHMWPE[42]。

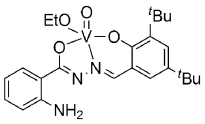
2.1.3 基于[ONN]、[NNN]、[CNN]和[SNN]三齿螯合催化剂

Suo 等[43]报道了芳酰肼-芳醇三齿钒催化剂 **55**、**56**(式(17)),使用 MAO 为助催化剂,催化乙烯聚合所制备的 UHMWPE 分子量 0.4×10^6 ~ 3.4×10^6 g·mol^{-1};以二甲基氯化铝(DMAC)为助催化剂时,聚合活性比 MAO 为助催化剂时高一个数量级。催化剂 **56** 的聚合活性显著高于 **55**。

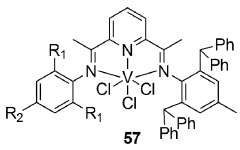
Wu 等[44]报道了一系列不对称大体积[NNN]三齿配体的钒催化剂 **57**(式(17))。聚合



55

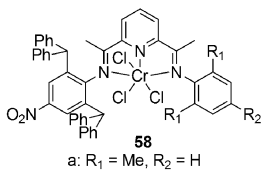


56



57

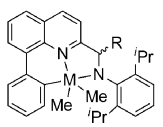
a: R_1 = Me, R_2 = H
b: R_1 = Et, R_2 = H
c: R_1 = ^{i}Pr, R_2 = H
d: R_1 = CHPh, R_2 = Me



58

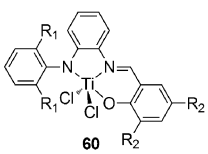
a: R_1 = Me, R_2 = H
b: R_1 = Et, R_2 = H
c: R_1 = ^{i}Pr, R_2 = H
d: R_1 = Me, R_2 = Me
e: R_1 = Et, R_2 = Me
f: R_1 = $CHPh_2$, R_2 = NO_2

(17)



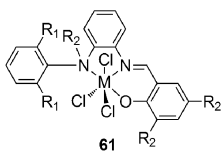
59

a: M = Zr, R = Me
b: M = Zr, R = 2-^{i}Pr-Ph
c: M = Hf, R = 2-^{i}Pr-Ph



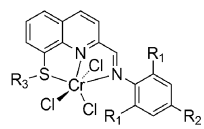
60

a: R_1 = ^{i}Pr, R_2 = ^{t}Bu, R_3 = ^{t}Bu
b: R_1 = Me, R_2 = ^{t}Bu,R_3 = ^{t}Bu
c: R_1 = H, R_2 = ^{t}Bu, R_3 = ^{t}Bu
d: R_1 = Cl, R_2 = ^{t}Bu, R_3 = ^{t}Bu



61

a: M = Ti, R_1 = R_2 = H
b: M = Ti, R_1 = H, R_2 = Me
c: M = Zr, R_1 = R_2 = H
d: M = Zr, R_1 = F, R_2 = H
e: M = Hf, R_1 = R_2 = H



62

a: R_1 = ^{i}Pr, R_2 = H, R_3 = ^{i}Pr
b: R_1 = Me, R_2 = H, R_3 = ^{i}Pr
c: R_1 = Cl, R_2 = H, R_3 = ^{i}Pr
d: R_1 = Ph_2CH, R_2 = ^{i}Prr, R_3 = ^{i}Pr
e: R_1 = ^{i}Pr, R_2 = H, R_3 = ^{t}Bu

温度和配体取代基对产物分子量影响显著,催化剂 **57c** 在 40℃下催化乙烯聚合,所得 UHMWPE 分子量为 1.7×10^6 g·mol^{-1}。

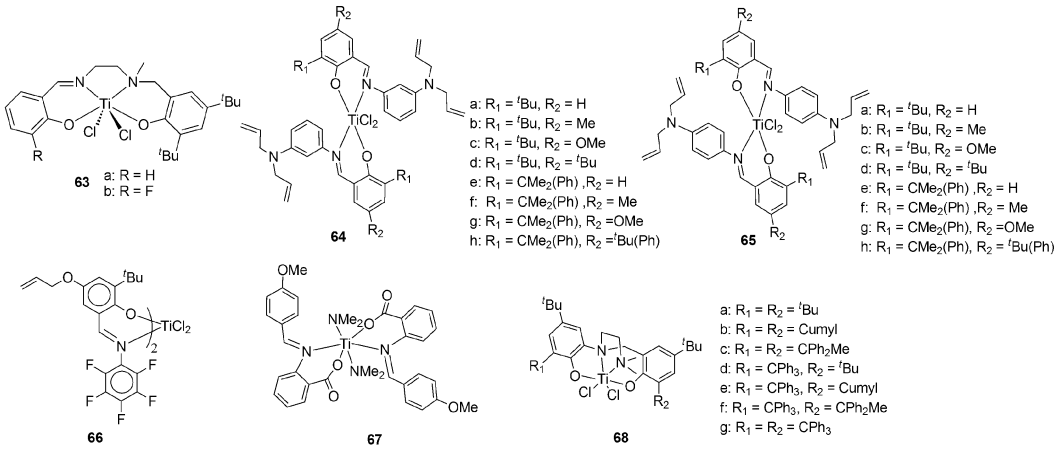
2019 年,Huang 等[45]报道了一系列吡啶-亚胺[NNN]三齿配位的铬催化剂 **58**(式(17))。以 *i*-Bu_3Al 为助催化剂,催化剂 **58c** 可在 30℃下催化制备分子量最高为 1.8×10^6 g·mol^{-1} 的 UHMWPE。

本团队报道了[CNN]、[ONN]、[SNN]三齿螯合配位的钛、锆、铪和铬催化剂 **59** ~ **62**(式(17))。基于喹啉-胺[CNN]三齿配体的锆和铪催化剂 **59** 中胺基 N 上的 α 位碳原子上的取代基的性质对聚合活性和聚乙烯的分子量有显著影响,增加大位阻取代基有利于抑制链转移,能够制备分子量 1.0×10^6 ~ 1.3×10^6 g·mol^{-1} 的 UHMWPE[46]。基于水杨醛亚胺-胺[ONN]三齿配体的钛、锆和铪催化剂 **60**~**62** 的空间位阻效应对聚合物分子量的影响较大,调节配体结构可以调控 UHMWPE 的分子量[47~49]。催化剂 **60a** ~ **60d** 和 **61a**、**61b** 在催化乙烯/1-辛烯共聚时可制备含少量短支链的 UHMWPE,分子量为 1.3×10^6 ~ 3.6×10^6 g·mol^{-1}。另外,锆和铪催化剂 **61c**~**61e** 在 MAO 作用下会生成两个活性种,在 50℃下催化乙烯均聚可以制备双峰 UHMWPE。基于喹啉-亚胺[SNN]三齿配位的铬催化剂 **62**,通过引入大位阻和供电子基团可以抑制链转移。催化剂 **62c**、**62d** 在 4MPa 乙烯压力下可制备分子量为 1.3×10^6 ~ 1.6×10^6 g·mol^{-1} 的双峰 UHMWPE[50]。

2.1.4 基于[OONN]四齿螯合催化剂

2019 年,Li 等[51]报道了[OONN]型钛催化剂 **63**(式(18)),使用 MAO 作为助催化剂,在 30~50 ℃下能够制备分子量为 3.0×10^6 g·mol^{-1} 的 dis-UHMWPE。聚合温度升高导致分子量分布变宽。催化剂 **63b** 还能催化乙烯/1-辛烯共聚[52],制备分子量最高达 1.8×10^6 g·mol^{-1} 的超高分子量共聚物。

2020 年,Oleynik 等[53]报道了一系列含烯丙



(18)

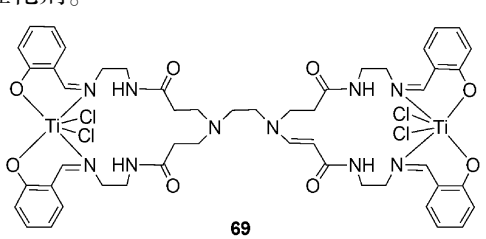
基的水杨醛亚胺二氯化钛催化剂 **64**、**65**(式(18))。间位含烯丙基的催化剂 **64** 活性更高,并且能在低温(40℃)下制备分子量为 0.7×10^6 ~ 4.1×10^6 g·mol^{-1}的 dis-UHMWPE。不同的取代基对聚合活性和分子量影响显著,当 R_1 为^{t}Bu 时活性最高,R_1 为 CMe_2(Ph)时获得的聚合物分子量更高。

Wang 等[54]报道了一种苯氧基亚胺钛催化剂 **66**(式(18)),在配体骨架上同时引入叔丁基和烷氧基取代基。该催化剂具有较高的活性,通过改变反应时间或温度即可获得具有可调分子量的 UHMWPE,其分子量为 1.7×10^6 ~ 7.1×10^6 g·mol^{-1}。

2023 年,Bodkhe 等[55]报道了一种亚氨基羧酸钛催化剂 **67**(式(18)),以改性甲基铝氧烷(MMAO)为助催化剂,催化乙烯均聚可制备分子量为 2.5×10^6g·mol^{-1}的 dis-UHMWPE。

Li 等[56]报道了一系列非对称胺-双酚盐四齿配体的钛催化剂 **68**(式(18)),研究了不同助催化体系(*d*-MAO、MAO/BHT、Al^{i}Bu$_3$/([Ph_3C][B(C_6F_5)$_4$]))下的聚合行为。空间位阻增加有利于抑制链转移,催化剂 **68c**~**68g** 制备的 UHMWPE 分子量为 1.2×10^6 ~ 3.7×10^6 g·mol^{-1}。

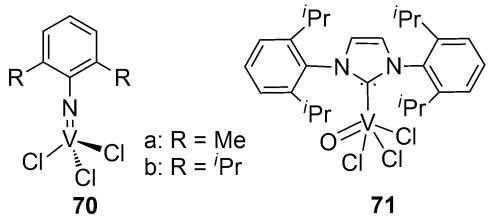
Lan 等[57]报道了一种树枝状双核四齿苯氧亚胺钛催化剂 **69**(式(19)),以 MAO 为助催化剂,25℃下催化乙烯均聚制备的 UHMWPE 分子量为 1.5×10^6g·mol^{-1},并且聚合活性远高于单核催化剂。



(19)

2.1.5 其他配体类型催化剂

2018 年,Sproncк 等[58]报道了基于苯胺钒的催化剂 **70**(式(20)),在低温(10℃)下催化乙烯均聚制备 dis-UHMWPE。利用 Mead[59]的数学方法拟合计算了分子量和分子量分布。结果显示,催化剂 **70a** 所合成双峰聚乙烯,其中 75%组分的高分子量为 3.2×10^6g·mol^{-1}(D=5.1),25%组分的低分子量为 6.2×10^5g·mol^{-1}(D=10.3)。催化剂 **70b** 制备的 UHMWPE 呈单峰分布,分子量为 2.7×10^6g·mol^{-1}(D=4.3)。



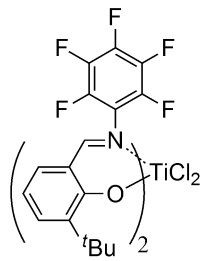
(20)

Zhang 等[60]报道的基于 *N*-杂环卡宾(NHC)的钒催化剂 **71**(式(20))中,NHC 配体的大体积和富电性对活性中心的稳定性具有显著影响,可合成分子量达 1.6×10^6g·mol^{-1}的超高分子量乙烯-丙烯共聚物。

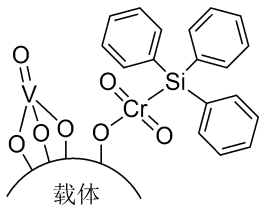
2.2 负载型非茂金属催化剂

2017 年,Barrera 等[61]报道了载体改性对苯氧基亚胺催化剂 **72**(式(21))的影响。结果表明,十八烷基改性气相 SiO_2 表面的烷基链可以间隔活性中心,导致分子量下降。未改性时,所制备 UHMWPE 分子量为 3.5×10^6g·mol^{-1};当烷基改性比例达 80% 时,产物分子量下降至 1.5×10^6 g·mol^{-1}。

Jin 等[62]将硅基铬酸盐和钒酸盐催化剂 **73**(式(22))共负载于 SiO_2、Al_2O_3、ZrO_2 或钛改性 SiO_2 上,成功制备了 UHMWPE/HDPE(其中 UHMWPE 含量为 30(wt)%~42(wt)%)的双峰聚



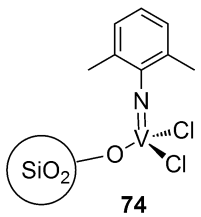
72 (21)



73 (22)

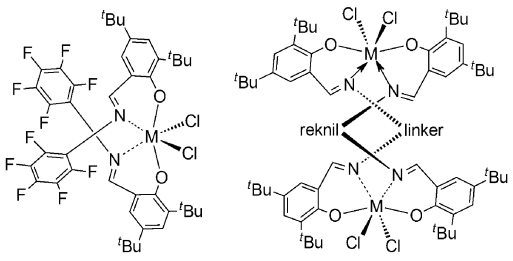
乙烯,其中 UHMWPE 组分的最高分子量达 1.6×10^6 g·mol^{-1},且具有较好的加工性。

2020 年,Fiorentino 等[63]报道了 SiO_2 负载的二甲基芳基亚胺钒催化剂 **74**(式(23)),研究了二氧化硅粒径、干燥条件和反应时间对聚合性能的影响,成功制备了分子量超过 1.0×10^6 g·mol^{-1} 的 UHMWPE。



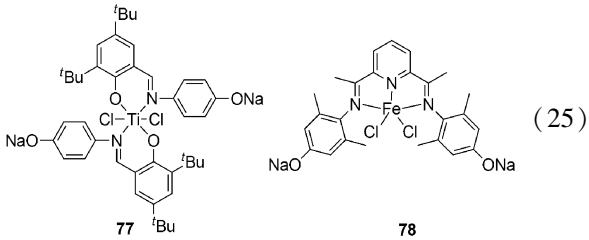
74 (23)

2021 年,Gagieva 等[64]报道了单核和双核双苯氧基亚胺钛、锆催化剂 **75**、**76**(式(24)),并且负载于 $MgCl_2$ 上,用于催化乙烯均聚,所得 UHMWPE 分子量为 1.1×10^6 ~ 5.9×10^6 g·mol^{-1}。双核催化剂的聚合活性是单核催化剂的 2~3 倍。



75 **76** (24)

2024 年,Ma 等[65]采用共负载策略,将能生成高分子量的水杨醛亚胺钛催化剂 **77** 与能生成低分子量的吡啶亚胺铁催化剂 **78**(式(25))共同锚定在 SiO_2、MgO 或 TiO_2 上,制备了具有改善的拉伸韧性和优异流变性能的增韧双峰 UHMWPE,分子量 1.6×10^6 ~ 5.1×10^6 g·mol^{-1}。



(25)

3 前过渡金属催化剂制备 UHMWPE 的构效关系总结

前两节分别从均相与负载型茂金属催化剂、均相与负载型非茂金属催化剂,综述了前过渡金属催化剂制备 UHMWPE 的研究进展。总体来看,不同催化剂体系虽然在金属中心、配体类型和活化方式上存在明显差异,但其对 UHMWPE 形成的影响仍可归结为若干共性的结构-性能关系。为更加清晰地提炼该领域的研究规律,下面结合代表性均相和负载型催化剂,对其构效关系进行总结。

3.1 均相前过渡金属催化剂的构效关系

均相前过渡金属催化剂的优势在于能够通过精细的分子结构设计,直接调控金属中心周围的空间环境和电子结构,从而影响单体插入、链转移及 β-H 消除等关键步骤。不同类型的均相体系虽然配体骨架各异,但总体上均体现出位阻效应、电子效应和多核协同效应对 UHMWPE 形成的决定性作用。因此,有必要对具有代表性的均相催化剂进行对比归纳(表 1),以总结其结构与聚合性能之间的内在联系。

结合表 1 及上文相关代表体系可以看出,位阻效应、电子效应和多核协同效应是影响均相前过渡金属催化剂制备 UHMWPE 性能的关键因素。适度增强金属中心周围的空间位阻通常有利于抑制链转移和 β-H 消除,从而促进高分子量乃至 dis-UHMWPE 的形成;这一规律在茂金属体系中的催化剂 **3**、**4e** 以及非茂金属体系中的 **50a**、**51**、**68c**~**68g** 和 **44b** 中均得到体现。电子效应则主要通过调节金属中心电子云分布和活性物种稳定性来影响单体插入、链转移及热稳定性。其中,含氟取代基体系最具代表性,如催化剂 **6**~**11**、**31**、**40** 和 **48** 均表明吸电子基团可在一定程度上提高活性并维持较高分子量;但助催化剂比例过高时也可能诱发向铝链转移而导致分子量下降。相比

表 1 代表性均相前过渡金属催化剂

Tab. 1 Representative homogeneous early transition metal catalysts

催化剂	金属中心	配体特征	助催化剂	聚合温度/℃	催化活性/(10^6 g·mol^{-1}·h^{-1})	分子量/(10^6 g·mol^{-1})	分子量分布(D)	聚合物结构特征
3[7]	Sc-Sc	桥连双芴基	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	40~120	3.6~7.2	1.1~2.8	1.4~2.9	dis-UHMWPE
4e[17]	Ti	氮杂环硼氧	MAO	20	477	1.1	1.8	UHMWPE
5[18]	Ti-Ti	桥连 CGC	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	90	12.3	1.0	2.1	超高分子量共聚物
6~11[19]	Ti	含氟酚氧	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	40	0.1~0.5	3.2~7.5	1.2~3.7	dis-UHMWPE
33~47[26~35]	Ti	二醇烷氧	$Et_3Al_2Cl_3/Bu_2Mg$	30~60	0.5~213	1.3~4.4	2.8~9.3	UHMWPE
49[38]	Ti	β-二酮	Et_2AlCl	0~60	0.02~0.1	2.9	132~194	双峰 UHMWPE
52[41]	Hf	二胺	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	60~80	3.1~4.0	1.4~4.6	1.7~3.6	双峰 UHMWPE
60[48]	Ti	水杨醛亚胺-胺	MAO	50	81~90	1.4~3.6	1.9~2.1	UHMWPE
63[51]	Ti	不对称 ONNO	MAO	30~50	0.1	3.0	2.3	dis-UHMWPE
71[60]	V	氮杂环卡宾	$Et_3Al_2Cl_3$	−45	0.02	1.6	2.3	超高分子量共聚物

之下,多核协同效应是突破单核体系性能限制的重要策略,但其性能依赖于合理的桥连长度、刚性和金属中心间距;短而刚性的桥连有利于形成有效协同,如催化剂 **3**、**33**、**53** 和 **69** 均表现出比相应单核或非协同体系更高的活性和分子量。总体来看,均相前过渡金属催化剂制备 UHMWPE 的性能提升并非依赖单一结构因素,而是位阻调控、电子优化和多核协同共同作用的结果。

3.2 负载型前过渡金属催化剂的构效关系

与均相体系相比,负载型前过渡金属催化剂不仅具有更好的工程适应性和操作稳定性,而且能够借助载体表面微环境进一步调控活性中心的分散状态和聚合行为。因此,负载化已不再只是催化剂固定化手段,而逐渐发展为影响分子量、分子量分布、链缠结状态及加工性能的重要策略。结合代表性负载型体系(表 2),可以更清楚地理解载体效应与活性中心结构之间的协同关系。

由表 2 可见,负载化效应是影响前过渡金属催化剂制备 UHMWPE 性能和产物结构的重要因素。首先,载体及其表面微环境会显著影响活性

表 2 代表性负载型前过渡金属催化剂

Tab. 2 Representative supported early transition metal catalysts for UHMWPE

催化剂	金属中心	载体	助催化剂	聚合温度/℃	催化活性/(10^6 g·mol^{-1}·h^{-1})	分子量/(10^6 g·mol^{-1})	分子量分布(D)	聚合物结构特征
12/13[20]	Zr/Cr	MAO 处理 SiO_2	Al^iBu_3	50	−	1.9	6.8	双峰 UHMWPE
14[21]	Ti	MAO 处理 $MgCl_2$	Al^iBu_3	50	−	4.9	2.3	双峰 UHMWPE
15[22]	Ti	可溶性星形聚合物	MAO	25~50	1.5~500	1.2~1.6	1.5~1.7	UHMWPE
17b[24]	Ti	SMAO	MAO	30~90	0.1~3.6	1.4~3.4	−	dis-UHMWPE
25[26]	Cr	SiO_2	MAO	40	0.1	1.5	−	UHMWPE
72[61]	Ti	SiO_2	Al^iBu_3	50	0.2	3.5	2.7	UHMWPE
73[62]	Cr/V	SiO_2、Al_2O_3、ZrO_2	Al^iBu_3	80	2.7	1.6	99.7	双峰 UHMWPE
75/76[64]	Ti/Zr	$MgCl_2$	MAO	30~50	1.2~6.0	1.1~5.9	−	UHMWPE
77/78[65]	Ti/Fe	SiO_2、MgO、TiO_2	$AlEt_3$	30	2.5~15.9	1.6~5.1	3.0~22.4	双峰 UHMWPE

中心的分散状态和周围空间环境,从而改变聚合物分子量及链缠结状态,例如,催化剂 **17b** 在 SMAO 负载条件下不仅活性较高,还可制备 dis-UHMWPE;而催化剂 **72** 则表明载体表面烷基链的引入会间隔活性中心并导致分子量下降。其次,负载为制备双峰 UHMWPE 提供了有效途径,催化剂 **12/13**、**14**、**73** 以及 **77/78** 均说明,通过共负载不同活性中心,可实现高、低分子量组分的协同构筑,从而获得双峰 UHMWPE 或 UHMWPE/HDPE 双峰聚乙烯,并进一步改善材料的加工性能、流变性能和力学性能。此外,负载还能够在一定程度上抑制向烷基铝链转移并提高活性中心稳

定性,如催化剂**19~25**负载于SiO_2后可获得较高分子量产物,而催化剂**75**、**76**则表明双核结构在负载状态下仍可保留协同优势,使聚合活性明显高于单核体系。总体来看,负载型前过渡金属催化剂制备UHMWPE的性能优化并非仅取决于催化剂固定化本身,而是载体微环境、活性中心分散状态及协同效应综合调控的结果。

综合表1和表2可以看出,前过渡金属催化剂制备UHMWPE的构效关系可概括为以下几个方面:其一,位阻效应决定链转移抑制程度和链增长有序性;其二,电子效应影响活性中心稳定性及单体插入行为;其三,多核协同效应依赖桥连结构对双金属中心相互作用的有效传递;其四,负载化效应通过调节活性中心分散状态和载体表面微环境,进一步影响分子量、分子量分布及加工性能。因此,UHMWPE的高效可控制备并非依赖某一单一结构因素,而是位阻、电子、多核和负载化效应共同作用的结果。未来高性能催化剂的设计,应更加重视这四类因素之间的协同统一,以实现高活性、高分子量、低缠结度和良好加工性之间的综合平衡。

4 结语

近年来,前过渡金属催化剂在UHMWPE合成领域成果显著。通过精准调控金属中心的电子与空间结构,有效抑制了链终止和β-H消除反应,实现了超高分子量($>10^6 g\cdot mol^{-1}$)乃至解缠结结构(dis-UHMWPE)的可控制备。此外,茂金属催化剂和非茂金属催化剂则凭借配体结构的多样性与可设计性,在高分子量合成、共聚及双峰分布调控上展现出强大潜力。未来,研究将更有针对性,深化催化剂结构设计,开发耐高温高压的稳定催化剂体系,以满足工业条件需求;重点发展能直接合成加工性能优异的dis-UHMWPE的催化剂,从根本上解决加工难题;通过双活性中心负载或多阶段聚合,定制合成综合性能优异的双/多峰UHMWPE。总之,前过渡金属催化剂合成UHMWPE正朝着结构可控、性能稳定、产品易于加工的方向发展,将为UHMWPE的高端应用奠定坚实的基础。

参 考 文 献

[1] Sobieraj M C, Rimnac C M. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2009, 2(5): 433~443.

[2] Yang H, Yilmaz G, Jiang J, et al. Polymer, 2022, 256: 125171.

[3] Amurin L G, Felisberto M D, Ferreira F L Q, et al. Polymer, 2022, 240: 124475.

[4] Hussain M, Naqvi R A, Abbas N, et al. Polymers, 2020, 12(2): 323.

[5] An L, Shao Z, Armstrong J N, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2020, 12(44): 50024~50032.

[6] Brach del Prever E M, Bistolfi A, Bracco P, et al. J. Orthop. Traumatol., 2009, 10(1): 1~8.

[7] Zhang Z, Kang X, Jiang Y, et al. Angew. Chem., Int. Ed., 2022, 62(4): e202215582.

[8] Rotzinger B P, Chanzy H D, Smith P. Polymer, 1989, 30: 1814~1819.

[9] Rastogi S, Lippits D R, Peters G W M, et al. Nat. Mater., 2005, 4(8): 635~641.

[10] Atiqullah M, Adamu S, Emwas A-H M. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2017, 76: 141~155.

[11] Antonov A A, Bryliakov K P. Eur. Polym. J., 2021, 142: 110162.

[12] Wu S-L, Qiao J, Guan J, et al. Eur. Polym. J., 2023, 184: 111799.

[13] Yue Q, Gao R, Song Z, et al. Polymers, 2024, 16(12): 1688.

[14] Yuan S-F, Yan Y, Solan G A, et al. Coord. Chem. Rev., 2020, 411: 213254.

[15] Wen Z, Wu C, Chen J, et al. Polymers, 2024, 16(3): 406.

[16] Chen J, Qu S, Li X, et al. Polymers, 2025, 17(1): 95.

[17] Wei C, Guo L, Zhu C, et al. Angew. Chem., Int. Ed., 2024, 64(2): e202414464.

[18] Mu X, Yang F, Guo Q, et al. Mol. Catal., 2025, 581: 115145.

[19] Wu J T, Wang B L. Macromolecules, 2026, 59(4): 2019~2028.

[20] Liu H, Bastiaansen C W M, Goossens J G P, et al. Macromol. Chem. Phys., 2017, 218(5): 1600490.

[21] Lafleur S, Berthoud R, Ensinck R, et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2018, 56(15): 1645~1656.

[22] Sun Z, Unruean P, Aoki H, et al. Organometallics, 2020, 39(16): 2998~3009.

[23] Wang K, Gao Y, Yi J, et al. Macromol. Chem. Phys., 2020, 221(17): 2000181.

[24] Collins Rice C G, Buffet J-C, Turner Z R, et al. Chem. Commun., 2021, 57(69): 8600~8603.

[25] Williams T J, Lamb J V, Buffet J-C, et al. RSC Adv., 2021, 11(10): 5644~5650.

[26] Hansen H B, Wadepohl H, Enders M. Eur. J. Inorg. Chem., 2021, 2021(13): 1278~1286.

[27] Gagieva S C, Tuskaev V A, Fedyanin I V, et al. J. Organomet. Chem., 2017, 828: 89~95.

[28] Tuskaev V A, Gagieva S C, Kurmaev D A, et al. J. Organomet. Chem., 2018, 877: 85~91.

[29] Tuskaev V A, Gagieva S C, Kurmaev D A, et al. Chin. J. Polym. Sci., 2018, 37(5): 471~477.
[30] Tuskaev V A, Gagieva S C, Kurmaev D A, et al. J. Organomet. Chem., 2018, 867: 266~272.
[31] Tuskaev V A, Gagieva S C, Kurmaev D A, et al. Inorg. Chim. Acta, 2019, 498: 119159.
[32] Gagieva S C, Tuskaev V A, Saracheno D, et al. Polym. Bull., 2020, 78(4): 1967~1979.
[33] Tuskaev V A, Gagieva S C, Lyadov A S, et al. Pet. Chem., 2020, 60(3): 329~333.
[34] Tuskaev V A, Gagieva S C, Kurmaev D A, et al. Appl. Organomet. Chem., 2021, 35(7): e6256.
[35] Tuskaev V A, Gagieva S C, Kurmaev D A, et al. Polymers, 2022, 14(21): 4735~4749.
[36] Wen Z, Zheng C, Wu C, et al. ChemistrySelect, 2024, 9(38): e202403394.
[37] Liu J, Zhang J, Sun M, et al. ACS Omega, 2024, 9(13): 15030~15039.
[38] Ning P, Luo Z, Li Q, et al. Macromolecules, 2025, 59(1): 195~209.
[39] Feng C, Gou Q, Liu S, et al. Catalysts, 2021, 11(2): 276.
[40] Han B, Liu Y, Feng C, et al. Organometallics, 2021, 40(2): 242~252.
[41] Zhang M, Li S, Kan Z, et al. Eur. Polym. J., 2025, 238: 114235.
[42] Liu S, Xing Y, Zheng Q, et al. Organometallics, 2020, 39(17): 3268~3274.
[43] Suo H, Faisca Phillips A M, Satrudhar M, et al. J. Polym. Sci., 2022, 61(6): 482~490.
[44] Wu R, Niu Z, Huang L, et al. Eur. Polym. J., 2022, 180: 111569.
[45] Huang C, Vignesh A, Bariashir C, et al. New J. Chem., 2019, 43(28): 11307~11315.
[46] Gong Y, Jiang L, Zhang J, et al. ACS Catal., 2025, 15(10): 8442~8453.
[47] Tian J, Feng W, Liu S, et al. Chin. J. Chem., 2022, 40(23): 2785~2793.
[48] Tian J, Gao Z, Liu Y, et al. Inorg. Chem. Front., 2024, 11(2): 613~623.
[49] Gao Z, Tian J, Han Y, et al. Inorg. Chem., 2024, 63(39): 18137~18145.
[50] Wang D, Zhou S, Liu Y, et al. Macromolecules, 2022, 55(7): 2433~2443.
[51] Li S, Zhu Y, Liang H, et al. RSC Adv., 2019, 9(71): 41824~41831.
[52] Zou B, Zhan Y, Xie X, et al. RSC Adv., 2022, 12(19): 11715~11721.
[53] Oleynik I V, Shundrina I K, Oleyinik I I. Polym. Adv. Technol., 2020, 31(9): 1921~1934.
[54] Wang Y, Fan H, Li B-G. Mater. Today Commun., 2020, 25: 101267.
[55] Bodkhe D V, Chikkali S H. Eur. Polym. J., 2023, 182: 111725.
[56] Li F, Bai Y, He J, et al. Macromolecules, 2023, 56(17): 6764~6775.
[57] Lan T, Zhang N, Chen L, et al. ACS Omega, 2021, 6(4): 3354~3362.
[58] Spronck M, Klein A, Blom B, et al. Z. Anorg. Allg. Chem., 2018, 644(17): 993~998.
[59] Mead D. J. Rheol., 1994, 38(6): 1797~1827.
[60] Zhang S, Zhang W C, Shang D D, et al. J. Polym. Sci. Pol. Chem., 2018, 57(4): 553~561.
[61] Barrera E G, dos Santos J H Z. Mol. Catal., 2017, 434: 1~6.
[62] Jin Y, Zhao N, Cheng R, et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2017, 55(20): 3404~3412.
[63] Fiorentino A, Panariti P, van Turnhout L, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2020, 59(28): 12710~12718.
[64] Gagieva S C, Tuskaev V A, Magomedov K F, et al. Polym. Bull., 2021, 79(10): 8333~8351.
[65] Ma Z, Wang W, Pang W, et al. ACS Appl. Polym. Mater., 2024, 6(21): 13210~13216.