

综述

乙烯聚合用树枝状过渡金属催化剂研究进展

兰天宇^{1,2,3}, 丛珊珊^{1,3}, 张 娜², 王 俊^{2*}

(1. 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2. 东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 3. 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 树枝状过渡金属催化剂是在树枝状大分子上负载上过渡金属活性中心, 因此, 此类催化剂既具有树枝状大分子特有的艺术结构, 同时具有过渡金属配合物的功能化性能, 两者兼具均相和非均相催化体系的特点, 协同发挥作用, 在催化烯烃聚合方面具有较高的催化活性和良好的催化稳定性。树枝状过渡金属催化剂催化乙烯聚合是其中的研究热点之一。该文按其过渡金属活性中心 (Ni、Fe、Ti 及其他) 进行分类, 综述了近年来国内外树枝状过渡金属催化剂在乙烯聚合方面的研究进展, 阐述了多种树枝状效应产生的原因, 并对乙烯聚合用树枝状过渡金属催化剂的发展前景进行了展望。

关键词: 树枝状催化剂; 过渡金属; 活性; 乙烯聚合

中图分类号: TQ316.3; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2387-11

Research progress of dendritic transition metal catalysts for ethylene polymerization

LAN Tianyu^{1,2,3}, CONG Shanshan^{1,3}, ZHANG Na², WANG Jun^{2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China; 3. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Polymeric Composite Materials, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China)

Abstract: Transition metal dendrimer catalysts are prepared from transition metal active centers loaded on dendritic macromolecules. Therefore, these catalysts, with unique artistic structure of dendrimers, functional activity of transition metal complexes and characteristics of coupled homogeneous and heterogeneous catalytic systems, exhibited high catalytic activity and excellent stability in olefin polymerization with catalysis in ethylene polymerization one of the research hotspots. On the basis of the classification of transition metal active center, the recent progress of dendritic transition metal catalysts in ethylene polymerization at home and abroad was reviewed, followed by discussions on the causes of various dendritic effects. Finally, the development directions of dendritic transition metal catalysts for ethylene polymerization were prospected.

Key words: dendritic catalyzer; transition metals; activity; ethylene polymerization

聚乙烯材料是聚烯烃材料中最大的品种, 由于其具有良好的力学性能、化学稳定性、优越的加工性能、重复利用性及低成本等优点而得到广泛应用。种类繁多的聚乙烯材料可以满足不同的应用需求, 聚乙烯性能的差异取决于其分子结构。调控聚乙烯分子结构的核心技术是生产工艺和催化剂。催化技术是聚乙烯工业发展的核心, 聚乙烯生产工艺的发

展是由催化剂的突破而引起的。因此, 催化剂的发展对其性能及应用起决定作用^[1]。聚乙烯催化剂的开发主要经历了 Ziegler-Natta 催化剂^[2-3]、茂金属催化剂^[4-5]和非茂金属催化剂^[6-7]几个阶段。非茂金属催化剂中的过渡金属催化剂在催化乙烯聚合上的应用已有三十多年的发展历史, 因其具有合成简单、催化效率高等优点而受到越来越多的关注。与传统

收稿日期: 2022-04-25; 定用日期: 2022-07-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220397

基金项目: 973 国家重点研发项目 (2017YFB0306701); 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室开放课题 (CLKFKT2021B14)

作者简介: 兰天宇 (1986—), 男, 副教授, E-mail: 409222743@qq.com. 联系人: 王 俊 (1965—), 男, 教授, E-mail: wangjun1965@yeah.net.

的 Ziegler-Natta 催化剂以及茂金属催化剂相比, 非茂金属的过渡金属催化剂具有良好的催化活性的同时对极性基团的容忍性也较好, 因此, 在乙烯聚合领域具有广阔的发展前景^[8]。

树枝状大分子的研究是在 20 世纪 70 年代末和 80 年代初发展起来的^[9], 它们在生物学和材料科学中具有巨大的应用潜力^[10-14], 超出了其结构美学的吸引力。在树枝状大分子的主要潜在应用中, 催化^[15-17]是最有前途的应用之一, 这主要是由于树状大分子提供了一个独特的结构, 结合了均相和非均相催化的优点, 同时保持对催化产物进行全面详细分析所需的明确的分子特征。可随意调整树枝状大分子和金属脱附剂的结构、大小、形状和溶解度, 不仅可以将金属活性中心均匀地分散在树枝状大分子的支端, 还可以将金属固载在树枝状大分子的空腔里, 将催化中心定位在核心、外围或分支^[18-21], 从而得到新颖的树枝状过渡金属催化剂^[22-23] (如图 1 所示), 其被越来越多的科研工作者作为过渡金属载体的首要选择。这种树枝状过渡金属催化剂的催化性能要比未经修饰普通过渡金属催化剂的催化性能有较大提升, 还可以催化聚合获得具有不同相对分子量 (简称分子量) 的聚烯烃材料, 使得聚烯烃材料向高质量、高性能、高环保的方向发展^[24], 更好地满足现代烯烃聚合工业的发展需求。

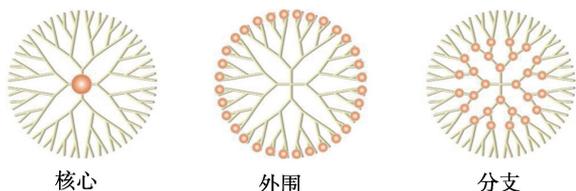


图 1 不同金属活性中心及位置的树枝型金属催化剂
Fig. 1 Dendritic metal catalysts with different metal active centers and positions

目前, 树枝状金属催化剂的研究涉及的催化领域比较广泛, 涉及到的树枝状大分子的配体结构以及金属活性中心的种类繁多。在催化乙烯聚合方面, 具有丰富电子性质的配体结构是获得高催化活性的关键^[25], 而其负载的金属活性中心种类直接影响着聚乙烯产物结构和性能, 通过改变配体结构和金属活性中心, 可以催化得到新的聚乙烯材料^[26], 如超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)、聚烯烃颗粒、单分散聚乙烯和烯烃嵌段共聚物等。目前, 常见的乙烯聚合用树枝状过渡金属催化剂按其金属活性中心种类的不同, 可分为树枝状镍金属催化剂、树枝状铁金属催化剂、树枝状钛金属催化剂以及其他种类树枝状过渡金属催化剂。本文综述了近年来国内外树枝状过渡金属催化剂在乙烯聚合方面的进展, 并对

其发展前景进行了展望。

1 树枝状镍金属催化剂

MULLER 等^[27]将一种母体 (P₂O) 镍催化剂 (如图 2a 所示) 嵌入到树枝状大分子的配体骨架上, 制备出一种新型树枝状镍金属催化剂 (如图 2b 所示), 将其用于催化乙烯聚合反应。结果表明, 两种结构的催化剂催化乙烯聚合的产物均为低聚物, 树枝状镍金属催化剂在甲苯中的乙烯聚合反应活性为 7.7×10^4 g/(mol Ni·h), 母体 (P₂O) 镍催化剂在甲苯中的乙烯聚合反应活性为 3.6×10^4 g/(mol Ni·h), 由此可见, 具有核心功能化的树枝状催化剂的活性远高于其母体催化剂, 这是由于母体催化剂在载入树枝状结构后, 树枝状的碳硅烷大分子载体对金属活性中心起到保护作用, 能有效地降低其在催化乙烯聚合过程中双分子失活的发生几率, 极大地提高了催化活性。

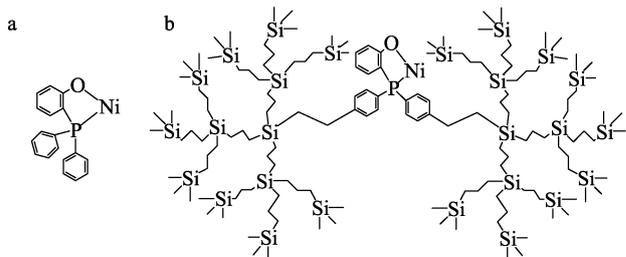


图 2 新型树枝状镍金属催化剂及其母体催化剂^[27]
Fig. 2 Novel dendritic nickel catalyst and its precursor catalyst^[27]

BENITO 等^[28]合成了结构中含有 16 个末端吡啶镍络合物的 3.0 代碳硅烷型树枝状镍金属催化剂 (如图 3 所示), 并用该催化剂催化乙烯聚合, 结果显示, 其催化活性在反应开始时最大, 随着时间的推移逐渐降低, 催化产物既有分子量在 265~340, 分子量分布在 0.45~0.70 且符合 Schulz-Flory 链长分布的低聚物, 也有每 1000 个主链碳中有 60~170 个支链, 并且有大量高支化程度支链的聚乙烯 (PE)。单金属化合物比具有 16 个 Ni 中心的多核树状大分子催化剂更利于产生催化产物 PE, Schulz-Flory 参数也随着活性中心的增加而减小。他们还观察到, 随着催化剂代数的增加, 其催化乙烯聚合的反应活性也增大, 催化产生的聚乙烯也具有更高的分子量, 分子量分布也更宽。其中, 3.0 代镍系催化剂在反应温度为 20 °C、乙烯压力为 2.05×10^5 Pa、Al/Ni 物质的量比为 1000 时, 催化活性最大, 可达 9.6×10^5 g/(mol Ni·h)。

BENITO 等^[29]又对此类催化剂进行了更加深入的研究, 合成了结构中分别包含 1、4、8 或 16 个末端吡啶基咪唑配体的一系列树枝状化合物, 并同镍盐进行络合反应, 生成含单金属活性中心和树枝状结

构的镍金属配合物 $Gn-[(ONNMe_2)NiBr_2]_m$ (结构式如图 4 所示), 使用该镍金属配合物与甲基铝氧烷 (MAO) 作为协同催化体系用于乙烯聚合反应, 催化产物为甲苯不溶性聚乙烯和油性低聚物混合物。低聚物由遵循 Schulz-Flory 分布的烯烃混合物组成, 并且发现高聚物是高度支化的聚乙烯, 吡啶基嘧啶配体骨架被甲基取代基的变化对镍化合物

的活性具有决定性的影响。另外, 树枝状前体的 n 代严重影响催化剂性能和插入产物的微观结构。高代的催化剂表现出优异的低聚活性的同时, 依然能够获得少量分子量较高的支化聚乙烯聚合物, 因此, 此类树枝状前驱体催化剂的端基结构对产物的微观结构和低聚物/高聚物的分布有较为显著的影响。

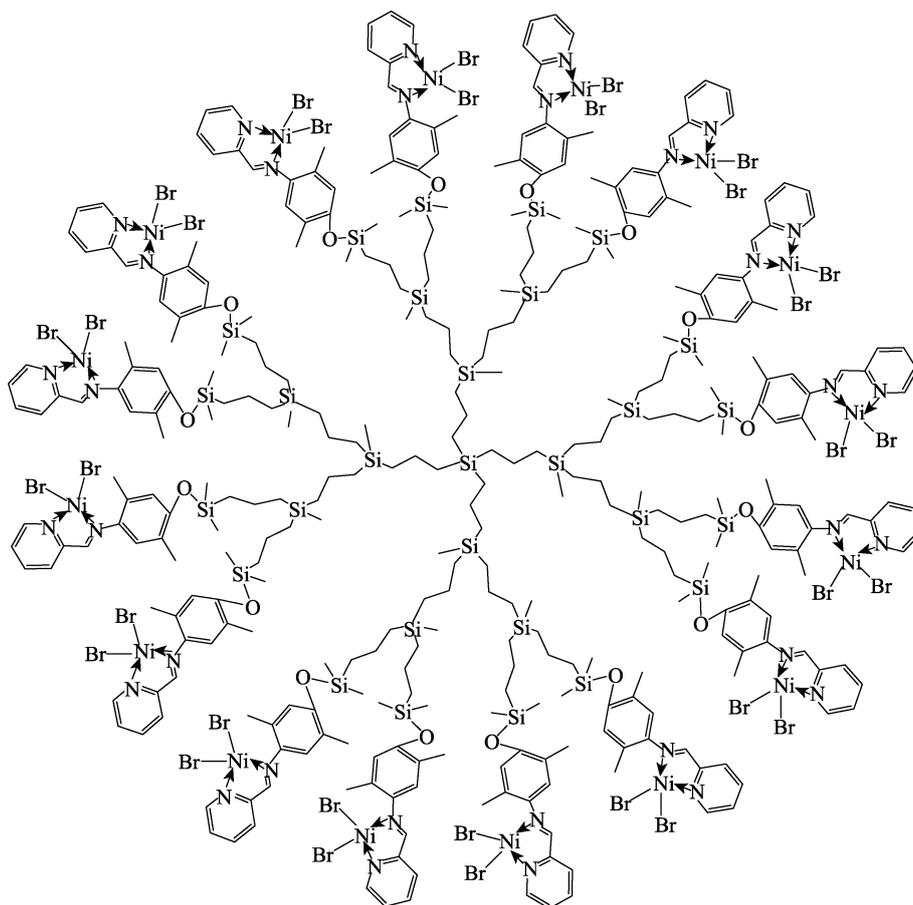


图 3 3.0 代碳硅烷型树枝状镍催化剂^[28]
Fig. 3 3.0 Generation carbosilane dendritic nickel catalyst^[28]

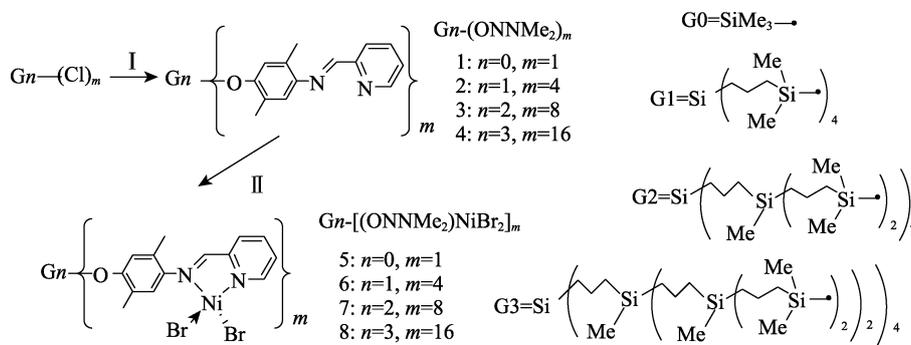


图 4 新型树枝状镍催化剂的结构式^[29]
Fig. 4 Structure of novel dendritic nickel catalyst^[29]

MALGAS 等^[30]在回流乙醇环境中使用基于 $DAB(NH_2)_n$ 类型的聚丙烯亚胺树枝状聚合物的第 1 代和第 2 代树枝状水杨基亚胺配体 ($n=4$ 或 8, DAB

为二氨基丁烷) 同四水醋酸镍进行络合反应制备了第 1 代镍配合物 (结构式如图 5a 所示) 和第 2 代镍配合物 (结构式如图 5b 所示), 两种镍配合物均为

绿色固体，产率分别为 80%和 85%。以甲基铝氧烷 (MAO)、EtAlCl₂、Et₂AlCl 分别为助催化剂对主催化剂进行活化，用于乙烯聚合反应。在 3 种共催化剂中，只有 EtAlCl₂ 在反应条件下表现出活性，可用于进一步的催化研究。除铝镍物质的量比为 20~3000 外，其他反应条件均保持不变，所有反应均在室温、乙烯压力 5 MPa 下进行，无论采用何种催化剂前体，所有反应中的金属浓度都保持不变，当 Al/Ni 物质的量比为 500 时，第 1 代镍配合物催化剂表现出最佳催化活性，而当 Al/Ni 物质的量比为 2000 时，第 2 代镍配合物催化剂表现出最佳催化活性，高达 4.5×10⁶ g/(mol Ni·h)，但该催化剂最佳活性是在较高铝镍比下取得的。他们还发现，形成的低聚物类型也取决于催化剂的性质，第 1 代催化剂多形成短链寡聚物，而第 2 代催化剂产生的聚乙烯产物分子量较高，在性质上是酸性的。因此，根据所形成产品的活性和性质来看，存在明显的树枝状效应。

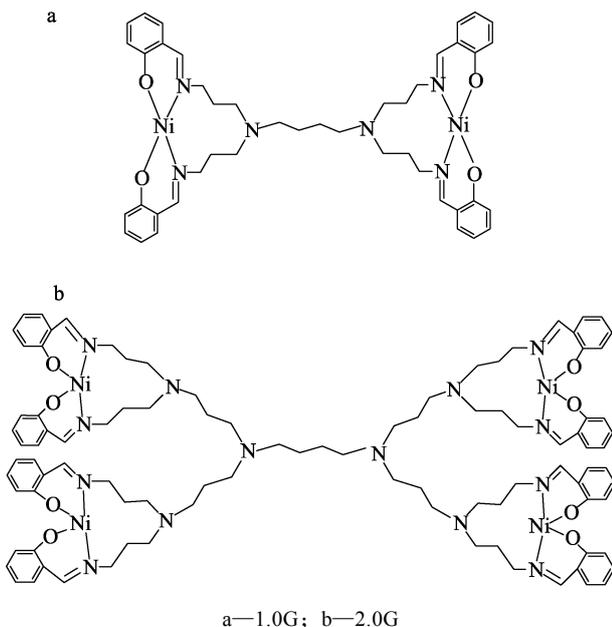


图 5 聚丙烯亚胺树枝状镍配合物^[30]

Fig. 5 Dendrimer nickel complex of polypropylene imine^[30]

镍基催化剂具有催化活性好、机械强度高、对毒物不敏感、导热性好的典型特点，同时由于镍金属相比其他过渡金属廉价易得，因此，镍基催化剂制备成本相对较低且容易得到，具有非常广阔的工业前景，一直以来是金属催化剂领域的研究重点。但是镍基催化剂在聚合反应中容易产生积炭，容易造成催化剂失活，同时存在低温下活性差，高温下的稳定性差，容易氧化降解等缺点。将镍金属负载到树枝状大分子上进行修饰改性，可在一定程度上有效地克服镍基催化剂在催化反应中的缺点，使其具备良好的活性及稳定性，具有重要的科学与现实意义。

2 树枝状铁金属催化剂

BRITOVSEK 等^[31]首次发现，二价铁配合物可在使用 MAO 作为助催化剂进行活化的条件下用来催化乙烯聚合，随之展开对树枝状铁系催化剂用于乙烯聚合的研究。

MA 等^[32]制备了一系列含 2,6-双(亚氨基)吡啶配体的铁系络合物(如图 6 所示)，并以该络合物为主催化剂，MAO 为助催化剂，进行乙烯聚合反应。他们发现，N,N'-双(α, α-二苯基)甲基 2,6-双(亚氨基)吡啶铁络合物 1 不能活化乙烯，N,N'-二苄-2,6-双(亚氨基)吡啶铁络合物 2 表现出很高的乙烯齐聚活性，而 N,N'-二芳基 2,6-双(亚氨基)吡啶铁络合物 3~6 表现出较好的乙烯聚合活性，最高活性可达 3.5×10⁴ g/(mol Fe·h)。从实验结果可以看出，配体的空间位阻效应和电子效应对所得配合物的催化性能具有很大的影响，催化反应最终得到的聚合物产品的性能由此铁系金属催化剂的功能结构决定。

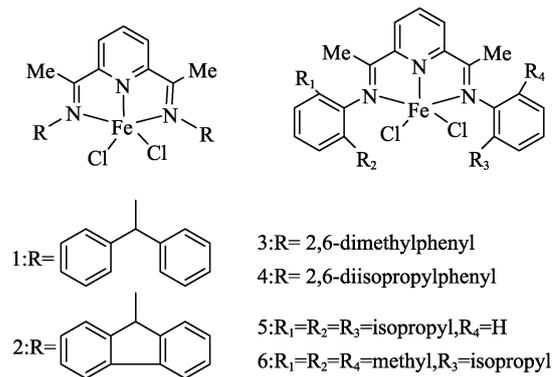
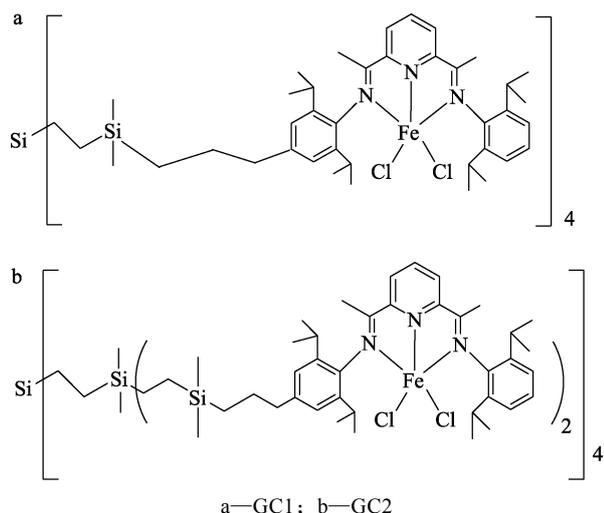


图 6 2,6-双(亚氨基)吡啶铁系络合物^[32]
Fig. 6 Iron complex of 2,6-bis(imino)pyridine^[32]

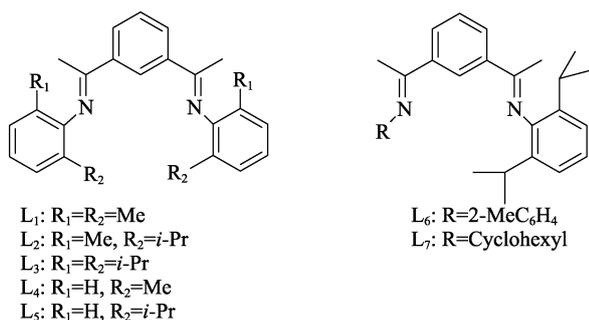
ZHENG 等^[33]合成了第 1 代和第 2 代碳硅烷树枝状大分子，并在 H₂PtCl₆ 存在下，同含有烯丙基的双(亚氨基)吡啶 [4-CH₂=CHCH₂-2,6-ⁱPr₂C₆H₃N=CMe(C₅H₃N)MeC=N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)] 进行反应，制备了第 1 代和第 2 代碳硅烷负载配体，并与 FeCl₂·4H₂O 进行络合反应生成了两种 FeCl₂ 部分结合在周围的含铁碳硅烷树枝状大分子 GC1 (如图 7a 所示) 和 GC2 (如图 7b 所示)。以这两种金属树枝状大分子为催化剂前驱体，经助催化剂 MAO 活化，用于乙烯聚合，这些多核铁络合物对乙烯聚合的催化活性明显高于相应的单核络合物，最高可达 1.37×10⁵ g/(mol Fe·h)。在低铝/铁物质的量比条件下，生成的聚合物分子量要比单核络合物大得多。作者认为，该催化体系的铝/铁物质的量比对产物的组成及分子量影响较大。



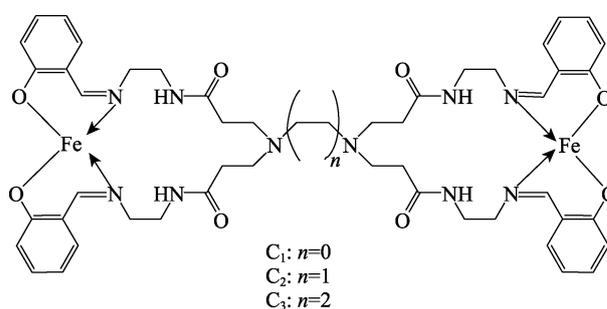
a—GC1; b—GC2

图 7 碳硅烷型树枝状铁催化剂^[33]
Fig. 7 Carbosilane dendritic iron catalyst

WANG 等^[34]制备出一系列结构不同的双(亚氨基)吡啶配体(如图 8 所示)的乙酰丙酮铁钴配合物,并用于乙烯聚合反应。活性中心是由等物质的量的铁-乙酰丙酮配合物与配体配位形成的,用这些催化剂体系可以得到双峰聚乙烯和齐聚物。双(亚氨基)吡啶配体钴催化剂的结构对催化乙烯聚合产物有很大的影响。在主催化剂分别采用 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{L}_1$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{L}_2$ 以及 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{L}_3$ 时,低聚物和聚乙烯为其催化产物; $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{L}_4$ 和 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{L}_5$ 为主催化剂时,催化产物为低聚物,没有聚乙烯产物产生; $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{L}_6$ 和 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{L}_7$ 为主催化剂时,聚乙烯为主要的催化产物,低聚物的含量很小,主要是 1-丁烯和 1-己烯。由实验结果可知,反应温度的升高会使聚乙烯产物分子量降低,同时随着空间体积位阻的减小,催化高分子量聚乙烯聚合制备的活性中心数目也减少,说明温度对产物热膨胀系数有较大的影响。同时铝铁物质的量比对产物性能的影响也比较大,提高 Al/Fe 物质的量比,可获得高分子量聚乙烯产物,低聚物的分子量也有所提升。在此基础上,他们还针对不同助催化剂和催化剂活性中心前驱体不同的催化体系进行了研究,通过聚合曲线观察到其快速失活过程的动力学,并以此研究了乙烯聚合机理。

图 8 双(亚氨基)吡啶基配体的结构式^[34]
Fig. 8 Structure of bis(imino)pyridyl ligands^[34]

WANG 等^[35]以 1.0 代树枝状大分子、水杨醛、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制备了多代新型树枝状水杨醛亚胺铁催化剂(如图 9 所示),并以其为主催化剂用于乙烯聚合反应。用 MAO 和倍半乙基铝(EASC)为助催化剂对其进行活化处理,3 代催化剂催化产物分别为低聚物和烷基化甲苯,第 3 代催化剂表现出最高的催化活性,高达 $1.38 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol Fe} \cdot \text{h})$ 。结果表明,此类催化剂的催化活性和低聚物的分布在很大程度上取决于助催化剂和溶剂的性质、反应条件和桥联基团的长度。虽然合成水杨醛亚胺铁催化剂的过程比较复杂,产率不高,但其优越性在于催化活性和高碳数烯烃的选择性高于非枝晶铁催化剂。

图 9 树枝状水杨醛亚胺铁配合物^[35]
Fig. 9 Dendritic salicylaldehyde iron complexes^[35]

铁基催化剂同镍基催化剂和钴基催化剂相比成本更加低廉,合成方法较为简单,同时绿色环保,而且具有对氧和极性单体容忍性好等优点。但大量研究表明,其催化乙烯聚合时的活性相对较低,如何使铁基催化剂在催化乙烯聚合过程中表现出较好的催化活性,是此类催化剂目前的研究重点。

3 树枝状钛金属催化剂

王金凤等^[36]合成了 3.0 代聚酰胺-胺型树枝状大分子化合物(如图 10 所示),然后采用苯甲醛、三苯甲基氯、苄基氯等对其结构进行了修饰,使其外层的每个 $-\text{NH}_2$ 分别同 1 个、2 个或 3 个苯环连接;然后使用 TiCl_4 与这些经修饰的化合物进行配合络合,对其含 Ti 量进行了测定。

结果表明,随着 TiCl_4 加入量增加,配合物中钛含量呈上升趋势,当 TiCl_4 加入量与树枝状化合物的质量比 $\geq 4:1$ 时,配合物中含 Ti 量趋于平衡,这说明影响配合物中 Ti 含量的重要因素是外层芳环连接方式与结构。用该配合物催化 α -甲基苯乙烯聚合反应,结果表明,该配合物具有催化作用,聚合反应为非均相反应,所形成的配合物在单体中不溶解。单体中不加金属配合物作对比实验,未见聚合物生成。因此,这些树枝状钛金属配合物具有催化性能,

但其引发聚合需要的时间较长且聚合产物分子量较低，分子量分布较窄。

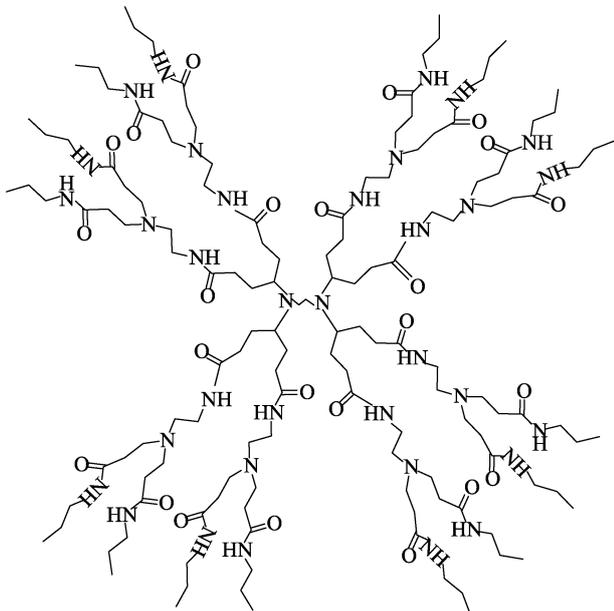


图 10 3.0 代聚酰胺-胺型树枝状化合物^[36]

Fig. 10 3.0 Generation polyamide-amine dendritic compound^[36]

ANDRES 等^[37]在环戊二烯基 (Cp) 配体中引入第 1 代碳硅烷树枝状楔形结构，制备了环戊二烯环上含有 1 个或 2 个第 1 代硅烷树枝状楔形物大取代基的茂钛化合物 $\{[(Ph_2MeSiCH_2CH_2)_3SiC_5H_4]_2TiCl_2\}$ (如图 11 所示)，其主要设计思路遵循如下几点：

(1) 立体化学的控制需要一些构象的限制，因为它主要来自引入的烯烃单体和 Cp 配体之间的空间相互作用，桥联的环戊二烯基配体经常用于此目的。

(2) 如果 Cp 配体的旋转受到阻碍，在没有刚性配体框架的情况下，某种程度的立体控制原则上是可能的。(3) 使用符合空间要求的取代基。(4) 目前正在研究钛金属位于焦点的一个或两个树枝楔，主要是用作烯烃聚合的前体。同时在文中他们还研究了以 MAO 为助催化剂活化的此种钛金属催化剂在乙烯聚合中催化行为，并与相关的非枝晶配合物进行了比较。结果表明，随着催化剂中树枝状楔形物数量的增加，聚乙烯的多分散性增加，而反应活性降低。双枝晶茂钛催化剂催化产物的分子量分布为双峰分布，大量取代基是导致活性降低的根本原因。

AREVALO 等^[38]合成了 2.0 代碳硅烷型树枝状钛金属催化剂 (如图 12 所示)，其表面上含有 8 个钛活性中心。将该催化剂用于乙烯聚合反应，结果表明，在结构上 $[Ti(C_5H_5)Cl_2]$ 为外围单元与脂肪族取代基对位的催化体系中，如果使用单金属或金属树枝状大分子作为催化前驱体在甲苯溶液中进行催化乙烯聚合反应，由于芳氧基配体中的邻位体的存在，

其催化产物为高分子量的低多分散性聚乙烯，最大催化活性为 $4.41 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ ，催化活性适中。当以丁香酚或 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚用作配体前体时，这些钛端碳硅烷树状大分子会自发形成甲苯胺依赖性聚集体，在用 MAO 活化后表现为高活性催化剂，催化活性可高达 $1.38 \times 10^6 \text{ g}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ 。当外围单元被 $[Ti(C_5Me_5)Cl_2]$ 或 $[M(C_5H_5)_2Cl]$ 结构基团取代时，2-烯丙基-6-甲基苯酚被并入碳硅烷树状大分子的外围，在催化反应时未观察到聚集体。上述研究结果表明，不同的金属有机单元或酚类配体引起的电子效应和空间效应对其金属有机衍生物的合成和催化活性有很大的影响，此类树枝状钛金属催化剂并不是代数越高，活性越好。

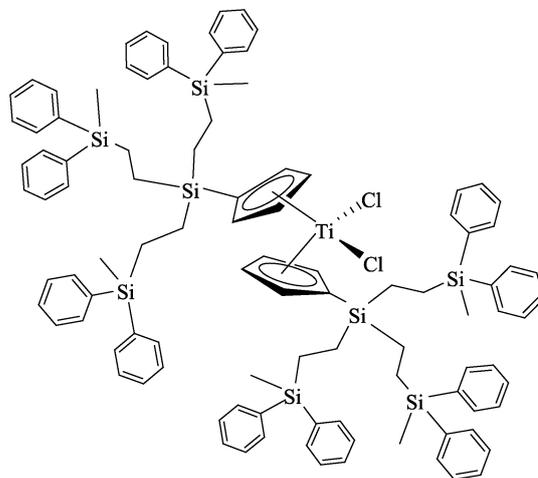


图 11 碳硅烷型树枝状钛催化剂^[37]

Fig. 11 Carbosilane type dendritic titanium catalyst^[37]

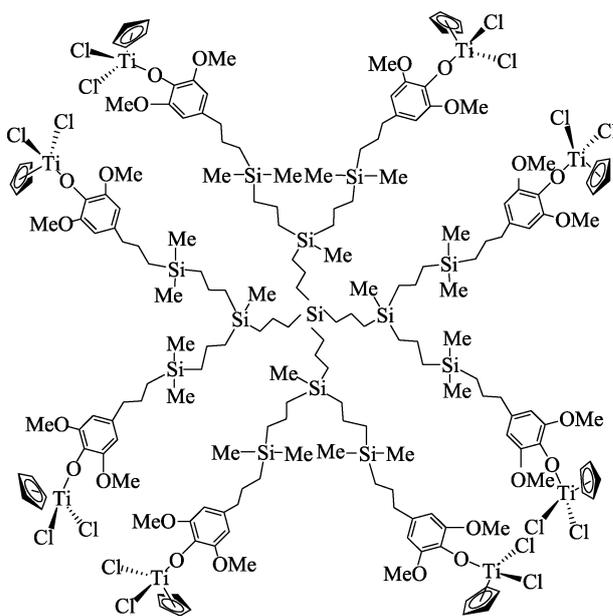


图 12 2.0 代碳硅烷型树枝状钛配合物催化剂^[38]

Fig. 12 2.0 Generation dendritic titanium complex catalyst^[38]

根据上述研究发现, 将钛金属负载到树枝状大分子上制得树枝状钛金属催化剂进行乙烯催化聚合, 会导致催化体系活性的降低。ANDRES 等在另一研究中却发现了与之前结论完全相反的结果。ANDRES 等^[39]合成了第 1 代碳硅烷树枝状环戊二烯基 (*b*-二酰亚胺) 钛催化剂 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TiCl₂{CH[C(NC₆H₄-4-OR)CH₃]₂}, R=Si(CH₂CH₂SiMePh₂)₃ (如图 13 所示), 将其用甲基铝氧烷活化后用于乙烯聚合, 考察其催化性能, 并与非脱临界催化剂 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)MCl₂($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TiCl₂{CH[C(NC₆H₅)CH₃]₂}进行了对比。结果表明, 在两个碳硅烷树枝状分子的焦点上引入了 1 个 *b*-二酰亚胺配体, 制备了相应的环戊二烯基(*b*-二酰亚胺)钛综合体, 该树枝状催化剂与非树枝状催化剂相比, 树枝状催化剂表现出了更高的活性, 活性可达 $1.82 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ 。

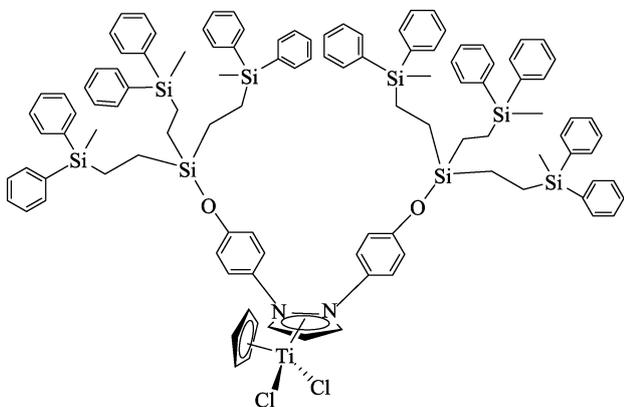


图 13 碳硅烷型树枝状钛配合物催化剂^[39]

Fig. 13 Carbosilane dendritic titanium complex catalyst^[39]

赵春宾等^[40]在 ANDRES 等^[39]研究基础上, 将水杨醛同第 1 代聚(酰胺-胺) (PAMAM) 树状大分子进行了希夫碱缩合反应, 再与 TiCl₄·2THF 反应, 合成出聚(酰胺-胺)水杨醛亚胺树枝状钛催化剂 (如图 14 所示), 并用 ¹HNMR、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 和电喷雾电离质谱法 (ESI-MS) 对其结构进行表征。以该催化剂为主催化剂, MAO 为助催化剂对其进行活化, 将其用作乙烯聚合的催化剂前体。结果表明, 在反应温度 25 °C, 反应压力 1.0 MPa 的条件下, 当 Al/Ti 物质的量比为 1000 时, 催化体系的活性最佳, 为 $5.72 \times 10^4 \text{ g}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ 。对聚乙烯的黏弹性进行分析, 表明催化产物为超高分子量的聚乙烯。

LAN 等^[41]在赵春宾等^[40]研究基础上, 以 1.0G 树枝状大分子、3,5-二叔丁基水杨醛和 TiCl₄·2THF 为原料, 通过席夫碱缩合反应成功合成了一种具有大的取代基空间位阻的树枝状水杨醛酰亚胺钛金属催化剂 (如图 15 所示)。通过红外光谱、核磁共振氢谱、紫外光谱、电喷雾质谱和电感耦合等离子体

质谱对合成产物的结构进行了表征, 证明其实际结构与理论设计结构一致。在乙烯聚合过程中, 活性 MAO 被用作乙烯聚合的催化剂前体, 研究了 Al/Ti 物质的量比、反应时间、反应温度、聚合压力和催化剂配体结构对乙烯聚合的影响。此外, 采用高温 GPC-IR、DSC 和转矩流变仪对所获得的聚乙烯样品的微观结构、热性能和黏弹性状态进行了表征。结果表明, 该新型树枝状水杨醛亚胺钛金属催化剂具有较好的催化乙烯聚合反应活性, 催化活性可达 $3.13 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ 。并且催化聚合产物仍为超高分子量聚乙烯, 证明该类型催化剂的空间位阻效应对其催化活性有较大的影响。

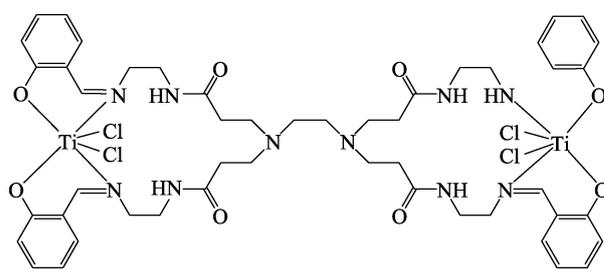


图 14 聚(酰胺-胺)水杨醛亚胺树枝状钛催化剂^[40]

Fig. 14 PMMA salicylaldehyde imine dendrite titanium catalyst^[40]

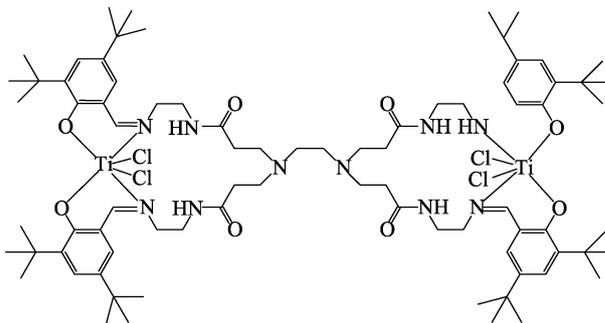


图 15 树枝状 3,5-二叔丁基水杨醛亚胺钛催化剂^[41]

Fig. 15 Dendritic 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde imine titanium catalyst^[41]

钛基催化剂一直是工业催化剂的重要门类, 钛基催化剂的催化活性较好, 但其存在易水解的问题, 容易致使聚乙烯产品的端羧基值升高, 从而降低产品熔点, 以致影响最终的产品质量, 因此, 其在工业上应用受到很大制约。新型树枝状钛基催化剂是一种钛络合物类催化剂, 通过将其配位来调节钛元素, 使其能够适应大规模的工业化生产。大量研究表明, 树枝状钛基催化剂相比树枝状镍基、铁基催化剂, 其催化产物的分子量更高, 机械物理性能也更加优异。

4 其他种类树枝状金属催化剂

MAGER 等^[42]使用碳硅烷型树枝状大分子同三(五氟苯)硼烷助催化剂进行负载反应, 合成了多代

端基功能不同的碳硅烷型三(五氟苯)硼烷的树枝状催化剂 (如图 16 所示), 将此种催化剂作为助催化剂进行茂金属[Et(Ind)₂ZrMe₂]活化, 用于催化乙烯聚合和乙烯/己烯、乙烯/丙烯的共聚合反应。经实验证明, 此种树枝状助催化剂能够较为有效地活化茂金属[Et(Ind)₂ZrMe₂], 而且此种树枝状助催化剂和未经负载反应的单分子助催化剂不同之处为: 即使在脂肪族作为溶剂的催化体系中依然具有较高的催化活性。在反应初期 (40 min 内) 其催化活性一直没有降低, 具有持续的稳定活性, 这可能是因为树枝状催化剂的金属活性中心与树枝状催化剂表面的阴离子基团的功能性协同作用有关, 此种催化剂的出现使此类型催化剂在烯烃聚合领域的应用进一步得到发展。

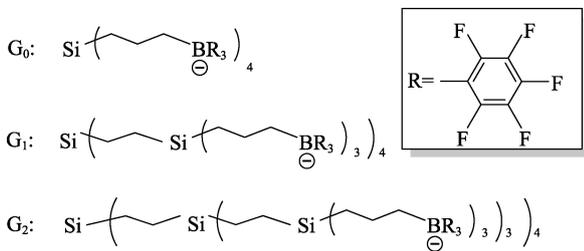


图 16 碳硅烷型三(五氟苯)硼烷的树枝状催化剂^[42]
Fig. 16 Dendrite catalyst of carbosilane type tris (pentafluorobenzene) borane^[42]

SMITH 等^[43]通过氨基端基与 2-吡啶甲醛的反应, 对第 1 代聚丙亚胺树枝状大分子[DAB(NH₂)₄]进行了改性, 再与二氯(1,5-环辛二烯)钯[PdCl₂(COD)]进行络合反应, 制备了一种 PdCl₂ 在外围的新型钯金属树枝状大分子催化剂 (如图 17 所示), 其树枝状表面有 4 个 PdCl₂ 基团。将此金属树枝状大分子作为催化剂前驱体, 以 MAO 为助催化剂进行活化后, 用于乙烯聚合反应。结果表明, 该树枝状金属催化剂催化乙烯聚合的活性为 0.87~118.00 kg/(mol·h), 当 Al/Pd 物质的量比为 1000 时, 催化活性最佳, 可能是由于多核前体中催化中心点的局部浓度增加所致。催化产物为高分子量聚乙烯 ($M_w = 1.407 \times 10^6$), 与茂金属和某些含钯配合物的催化活性相当。

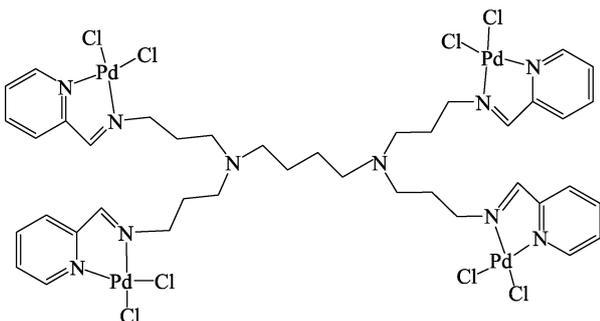


图 17 聚丙亚胺型钯金属树枝状大分子催化剂^[43]
Fig. 17 Polypropylimide palladium dendritic catalyst^[43]

BLOM 等^[44]合成了一种新型 PdCl₂(COD)树枝状楔形结构的 α -二亚胺配体, 使用此配体与 PdCl₂(COD)反应得到相应的树枝状钯金属催化剂 (如图 18 所示), 使用该催化剂进行乙烯聚合反应, 并与结构相似的镍配合物进行了对比。结果表明, 这种含有树枝状楔形结构的新型催化剂是聚(苄基苯基醚)类型, 具有超滤分离的潜力。从催化实验结果可知, 以 MAO 为助催化剂时, 这些己二酸钯配合物对乙烯聚合反应具有催化活性, 催化剂的活性与树枝状楔形物的大小 (生成) 无关, 此结论为在不影响催化活性条件下使用更大的树枝状楔形物作为替代物提供了可能性, 较大的树枝状取代基使超滤法分离催化剂成为可能。

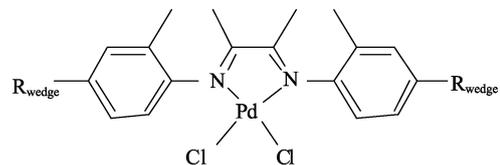


图 18 树枝状钯金属催化剂^[44]
Fig. 18 Dendritic palladium catalysts^[44]

WIESLER 等^[45]合成了一系列全亚苯基树枝状大分子, 并将其与二氯二茂锆进行负载, 制备出聚苯型树枝状锆金属催化剂 (如图 19 所示), 以其作为主催化剂, MAO 为助催化剂, 用于催化乙烯聚合反应。结果表明, 聚苯型树枝状锆金属催化剂催化乙烯聚合性能优良, 最高活性可达 2.3×10^5 g/(mol Zr·h), 产物为高分子量聚乙烯。

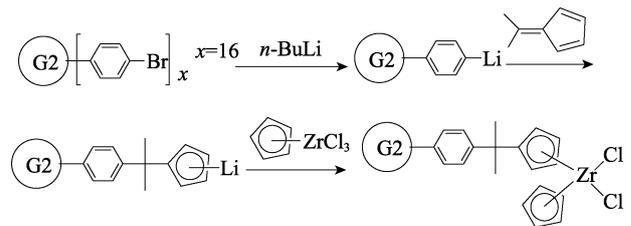


图 19 二氯二茂锆聚苯型树枝状催化剂的合成过程示意图^[45]
Fig. 19 Synthesis process of zirconocene dichloride polyphenylene dendrite catalyst^[45]

WANG 等^[46]以 1.0 代树枝状 PAMAM 为桥联基团, 通过 Schiff 反应合成了两种新型树突状聚氨基胺桥联水杨醛胺配体, 再将配体与六水合氯化钴进行络合反应分别制备了以 1,4-丁二胺为核的钴配合物 C1 和以 1,6-己二胺为核的树状桥联水杨醛胺钴配合物 C2 (如图 20 所示)。用 MAO 活化后用于催化乙烯聚合, 结果表明, 两种树枝状钴金属催化剂催化乙烯性能相当, 活性基本相同, 最高活性可达 6.84×10^5 g/(mol Co·h), 催化产物多为低聚物且结构无明显区别, 证明了此催化剂在外围结构和钴金属

周围的配位环境一致的情况下, 改变其核心配体, 对催化剂性能无明显影响。

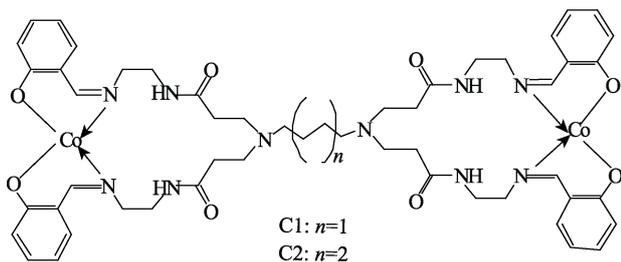


图 20 树枝状水杨醛亚胺钴配合物^[46]

Fig. 20 Dendritic salicylaldimine cobalt complexes^[46]

从上述研究可以发现, 树枝状过渡金属催化剂的催化性能取决于金属活性中心以及对其进行负载的配体的结构。目前, 在合成树枝状过渡金属催化剂时, 聚酰胺-胺类树枝状大分子、聚丙烯亚胺类树枝状大分子、聚苄基苯基醚类树枝状大分子、聚碳硅烷类树枝状大分子为较常见的配体类型(如图 21 所示)。以这些常见类型为配体骨架的树枝状过渡金属催化剂在催化乙烯聚合过程中均表现出较好的催化活性, 而通过调节催化剂的结构, 例如: 配体骨架的代数、活性中心种类以及空间位阻效应和电子效应等, 可以有效地提高其催化乙烯聚合的活性以及进行聚合物的选择。

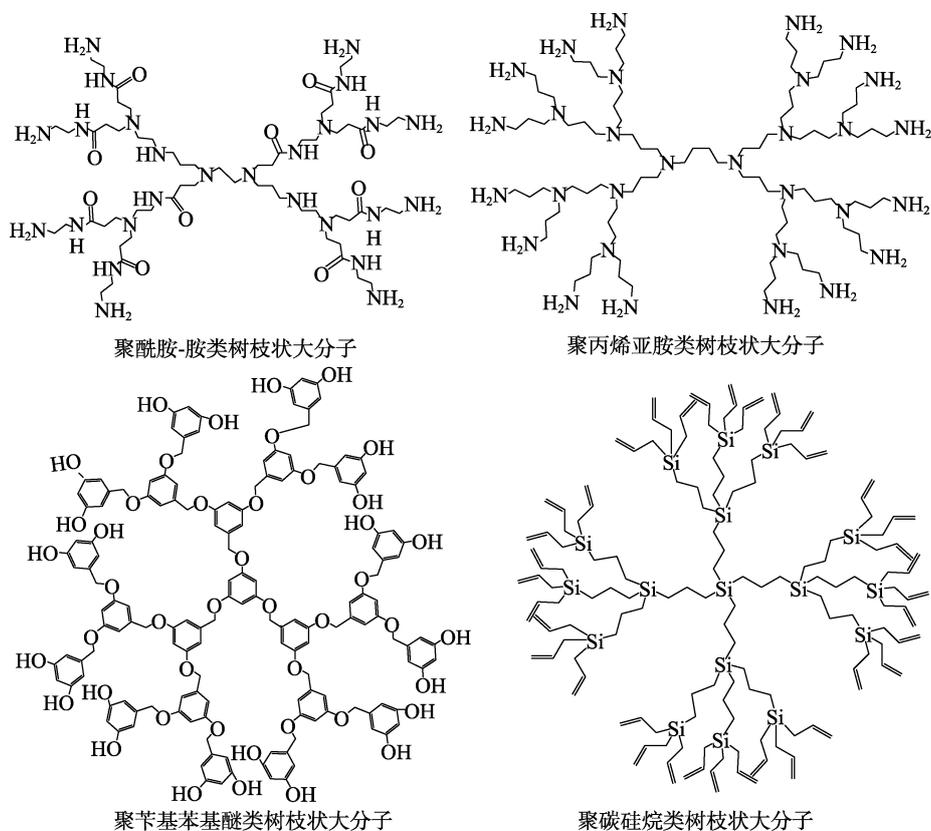


图 21 树枝状过渡金属催化剂常用大分子配体

Fig. 21 Structures of dendritic macromolecules commonly used in transition metal catalysts

5 结束语与展望

目前, Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂是国内工业化生产聚乙烯的主要催化剂, 在中国聚乙烯工业中占据着非常重要的地位, 但 Ziegler-Natta 催化剂存在不能明确活性位点的问题, 因此, 较难合理地设计催化剂和鉴定结构, 且催化得到的聚合物的相对分子质量分布较宽。而茂金属催化剂也存在合成路线复杂, 成本以及助催化剂成本高, 聚乙烯产物加工性能差等问题。目前, 比较先进的 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属聚乙烯催化剂及其工

艺的相关核心技术大多为国外公司所垄断, 因此, 大力开展中国非茂金属催化剂的研发, 对中国聚乙烯工业的发展非常重要, 既是挑战也是一个重大的机遇。树枝状过渡金属催化剂合成方法相对简单、反应条件比较温和, 在催化乙烯聚合过程中表现出良好的催化活性, 并能够获得性能各异的聚乙烯产品, 其发展前景广阔。根据目前研究状况来看, 镍、铁、钛、钨、钼、镧系等过渡金属活性中心均可通过树枝状大分子的负载, 构建出不同结构的树枝状过渡金属催化剂, 中国镍、铁、钛金属矿产资源较为丰富, 均居世界前列, 这几类树枝状过渡金属催

化剂的开发更具得天独厚的优势, 并且中国作为稀土金属储量大国, 也可以结合资源优势进行树枝状稀土金属催化剂的开发, 实现新型聚乙烯催化剂的行业领先。目前, 中国树枝状过渡金属催化剂开发的重点为进一步提高催化剂的催化活性以及拓宽催化产物品类, 使其具有更高的实际应用价值。因此, 可从以下方面开展进一步的研究:

(1) 通过改变树枝状过渡金属催化剂的负载配体类型和过渡金属活性中心, 实现其对乙烯聚合的可控性催化, 增加产品品类, 提高产品质量。

(2) 对树枝状过渡金属催化剂催化乙烯聚合的各项工艺参数、聚合机理、动力学因素进行深入研究, 加大使用该类型催化剂生产聚乙烯应用中具有独立产权的生产工艺的研发, 推动工业化进程。

(3) 结合中国资源特点, 发挥稀有金属储量丰富的资源优势, 进行新型树枝状稀土金属催化剂的研发, 力求在国内外的非茂金属催化剂研发中占据优势地位。

参考文献:

- [1] LI G J (李刚健), ZHOU Z C (周子淳), ZHANG R (张荣), *et al.* Research status of polyethylene catalyst[J]. *Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用)*, 2021, 50(2): 151-154.
- [2] CAO Y, WU Y, TANG X, *et al.* Long-term efficiency for reducing entanglements of nascent polyethylene by a polystyrene-modified Ziegler-Natta catalyst[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(11): e51790.
- [3] LIU X, GUO W, FAN Z, *et al.* $TiCl_4/MgCl_2/MCM-41$ bi-supported Ziegler-Natta catalyst: Effects of catalyst composition on ethylene/1-hexene copolymerization[J]. *Catalysts*, 2021, 11(6): 1535.
- [4] SHEN C (沈冲), YANG M F (杨盟飞), FENG B (冯彬), *et al.* Preparation and industrial application of palladium catalyst for hydrogen peroxide in anthraquinone process[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 746-751.
- [5] XING Y (邢宇), ZHAO C X (赵晨曦), JIA G P (贾高鹏), *et al.* Fe/K/Mg-O-Al catalyst for direct synthesis of light olefins from syngas [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 968-975.
- [6] GRAGERT M M, TOMOV A K, BETTONVILL S, *et al.* Branched polyethylene biaryl group 4 metal complexes as non-metallocene catalysts for polyethylene with long chain branching[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 43(4): 1-6.
- [7] TUAN H T, BROOKHART M, DAUGULIS O, *et al.* 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7198-7206.
- [8] MISHRA A, PATIL H R, GUPTA V, *et al.* Progress in propylene homo-and copolymers using advance transition metal catalyst system[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(6): 10577-10588.
- [9] ARDOIN N, ASTRUC D. Cheminform abstract: Molecular trees from syntheses towards applications[J]. *Cheminform*, 2010, 27(12): 18-24.
- [10] WICAKSONO G, DJORDJEVIC I, SHAH A H, *et al.* Photocrosslinking of bioadhesive dendrimer polycaprolactone composites[J]. *Polymer Testing*, 2019, 80: 106099.
- [11] MEMARIAN P, SOLOUK A, BAGHER Z, *et al.* Ionic conductive nanocomposite based on poly(L-lactic acid)/poly(amidoamine) dendrimerelectrospun nanofibrous for biomedical application[J]. *Biomedical Materials*, 2022, 17(1): 015007.
- [12] GUO Y, SHEM M, SHI X. Construction of poly(amidoamine) dendrimer/carbon dot nanohybrids for biomedical applications[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2021, 21: 21007.
- [13] PATTERSON C M, BALACHANDER S B, GRANT I, *et al.* Design and optimisation of dendrimer-conjugated bcl-2/x_L inhibitor, azd0466, with improved therapeutic index for cancer therapy[J]. *Communications Biology*, 2021, 4(1): 1-12.
- [14] CHEN S, HUANG S, LI Y, *et al.* Recent advances in epsilon-poly-L-lysine and L-lysine-based dendrimer synthesis, modification, and biomedical applications[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 659104.
- [15] SIANG T J, JALIL A A, HAMBALI H U, *et al.* Dendritic mesoporous Ni/kcc-1 for partial oxidation of methane to syngas[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 808(1): 012006.
- [16] LIU Y, WANG Z, GUO N, *et al.* Polydopamine-encapsulated dendritic organosilica nanoparticles as amphiphilic platforms for highly efficient heterogeneous catalysis in water[J]. *Chinese Chemistry: English Version*, 2021, 39(7): 8-16.
- [17] SUI R, CHARPENTIER P A, MARRIOTT R A. Metal oxide-related dendritic structures: Self-assembly and applications for sensor, catalysis, energy conversion and beyond[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(7): 1686-1707.
- [18] CHENG Z Q, LI Z W, XU J H, *et al.* Morphology-controlled fabrication of large-scale dendritic silver nanostructures for catalysis and sensing applications[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2020, 14(1): 89-94.
- [19] BUKOWSKA A, BESTER K, PYTRL M, *et al.* Polymer beads decorated with dendritic systems as supports for a³ coupling catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 151(2): 422-434.
- [20] WU J S, LI J X, SHU N, *et al.* A polyamidoamine (PAMAM) derivative dendrimer with high loading capacity of TLR7/8 agonist for improved cancer immunotherapy[J]. *Nano Research*, 2022, 15(1): 510-518.
- [21] IZADI M, MARDANI H, ROGHANI-MAMAGANI H, *et al.* Effect of poly(amidoamine) dendrimer-grafted silica nanoparticles and different chain extenders on thermal properties of epoxy-modified polyurethane composites[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2021, 44(3): 199-211.
- [22] SHWETHA R, NAGARAJU D H, GEETHA R, *et al.* Dendritic ferroselite (FeSe₂) with 2D carbon-based nanosheets of rGO and g-C₃N₄ as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(12): 1-10.
- [23] GUO L, WANG Q, SHI Q, *et al.* Controlled synthesis of dendritic ruthenium nanostructures under microwave irradiation and their catalytic properties for *p*-chloronitrobenzene hydrogenation[J]. *Transition Metal Chemistry*, 2020, 4(46): 37-47.
- [24] LAN T Y, ZHANG N, WANG J, *et al.* Synthesis and ethylene polymerization reaction of dendritic titanium catalysts[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2021, 24(1): 13-21.
- [25] SCHEJTMAN S, IRRANCA S M, IGARZABAL C, *et al.* Redefining the chemistry of super-macroporous materials: When dendritic molecules meet polymer cryogels[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(27): 13-27.
- [26] MEDLEY J B. Highly cross-linked polyethylene is the new "gold standard" bearing material for total hip arthroplasty[J]. *Biosurface and Biotribology*, 2021, 7(11): 53-59.
- [27] MULLER C, ACKERMAN L J, REEK J N H, *et al.* Site-isolation effects in a dendritic nickel catalyst for the oligomerization of ethylene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(8): 14960-14963.
- [28] BENITO J M, JESUS E D, MATA F J, *et al.* Mononuclear and dendritic nickel(II) complexes containing *N,N'*-iminopyridine chelating ligands: Generation effects on the catalytic oligomerization and polymerization of ethylene[J]. *Organometallics*, 2006, 25(5): 14960-14963.

- 3876-3887.
- [29] BENITO J M, JESUS E D, MATA F J, *et al.* Generation effects on the microstructure and product distribution in ethylene polymerization promoted by dendritic nickel catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2005, 41(3): 5217-5219.
- [30] MALGAS E R, MAPALIE S F. Nickel metal dendrimers as catalyst precursors in the tandem oligomerization of ethylene and Friedel-Crafts alkylation of its olefinic products[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2014, 409(12): 96-105.
- [31] BRITOVSEK N G J, GIBSON V C, KIMBERLEY B S, *et al.* Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt[J]. *Chemical Communication*, 1998, 7(8): 849-850.
- [32] MA Z, SUN W H, LI Z L, *et al.* Ethylene polymerization by iron complexes with symmetrical and unsymmetrical ligands[J]. *Polymer International*, 2002, 51(10): 994-997.
- [33] ZHENG Z J, CHEN J, LI Y S. The synthesis and catalytic activity of poly[bis(imino)pyridyl] iron(II) metal dendrimer[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, 689(10): 3040-3045.
- [34] WANG J, LI W, JIANG B, *et al.* Fe(acac)_n and Co(acac)_n bearing different bis(imino)pyridine ligands for ethylene polymerization and oligomerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(4): 2378-2391.
- [35] WANG J, SHANG Y T, ZHANG N, *et al.* A series of novel dendritic salicylaldimine iron catalysts: Synthesis, characterization, and application in ethylene oligomerization[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A Focus on Chemistry*, 2018, 92(13): 2618-2627.
- [36] WANG J F (王金凤), JIA X R (贾欣茹), JIN Z (金钟), *et al.* Preliminary study on the coordination and catalysis of polyamide amine dendrimers with titanium tetrachloride[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2001, 22(4): 709-711.
- [37] ANDRES R, JESUS E D, MATA F J, *et al.* Titanocene and zirconocene complexes containing dendrimer substituted cyclopentadienyl ligands-Synthesis and ethylene polymerization[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 9(5): 2281-2286.
- [38] AREVALO R, JESUS E D, MATA F J, *et al.* Ethylene polymerization behavior of monometallic complexes and metal dendrimers based on cyclopentadienyl aryloxy titanium units[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690(21): 4620-4627.
- [39] ANDRES R, JESUS E D, MATA F J, *et al.* Dendritic β -diketiminato titanium and zirconium complexes: Synthesis and ethylene polymerization[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690(4): 939-943.
- [40] ZHAO C B (赵春宾), YUAN Q L (袁莽龙), HUANG B T (黄葆同), *et al.* Polymerization of ethylene catalyzed by poly (amide amine) dendrimer supported titanium[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, 9(2): 810-815.
- [41] LAN T Y, ZHANG N, WANG J, *et al.* Synthesis of new dendritic titanium catalysts and catalytic ethylene polymerization[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(4): 3354-3362.
- [42] MAGER M, BECKE S, WINDISCH H, *et al.* Noncoordinating dendrimer polyanions: Cocatalysts for the metallocene-catalyzed olefin polymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(10): 1898-1902.
- [43] SMITH G, CHEN R, MAPOLIE S. The synthesis and catalytic activity of a first-generation poly(propylene imine) pyridylimine palladium metal dendrimer[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, 673(6): 111-115.
- [44] BLOM B, OVERETT M J, MEIJBOOM R, *et al.* New palladium α -diimine complexes containing dendritic wedges for ethene oligomerisation[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358(12): 3491-3496.
- [45] WIESLER U M, WEIL T, MULLEN K. Nanosized polyphenylene dendrimers[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2001, 212(5): 1-40.
- [46] WANG J, LI H Y, SONG L, *et al.* Cobalt complexes based on dendritic PAMAM bridged salicylaldimine ligands: Synthesis, characterization and performance in ethylene oligomerization[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2016, 53(11): 709-715.

(上接第 2386 页)

- [56] ZEMBYLA M, MURRAY B S, SARKAR A, *et al.* Water-in-oil Pickering emulsions stabilized by water-insoluble polyphenol crystals[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2018, 34(34): 10001-10011.
- [57] ZHANG Q J, SHEN X L, ZHANG D M, *et al.* Fabrication and characterization of novel high internal Pickering emulsions stabilized solely by ultrafine pearl powder[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 624: 126797.
- [58] RIBEIRO E F, MORELL P, NICOLETTI V R, *et al.* Protein and polysaccharide-based particles used for Pickering emulsion stabilisation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 119(2): 106839.
- [59] LIU Z, HU M, ZHANG S, *et al.* Oil-in-water Pickering emulsion stabilization with oppositely charged polysaccharide particles: Chitin nanocrystals/fucoidan complexes[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2021, 101(7): 3003-3012.
- [60] LI F F, LI X H, HUANG K L, *et al.* Preparation and characterization of Pickering emulsion stabilized by hordein-chitosan complex particles[J]. *Journal of Food Engineering*, 2021, 292: 110275.
- [61] SU J Q, GUO Q, CHEN Y L, *et al.* Characterization and formation mechanism of lutein Pickering emulsion gels stabilized by β -lactoglobulin-gum arabic composite colloidal nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105276.
- [62] SOUSA A M, PEREIRA M J, MATOS H A. Oil-in-water and water-in-oil emulsions formation and demulsification[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, (210): 110041.
- [63] TIMGREN A, RAYNER M, DEJMEK P, *et al.* Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride[J]. *Food Science & Nutrition*, 2013, 1(2): 157-171.
- [64] SONG X Y, ZHENG F, MA F L, *et al.* The physical and oxidative stabilities of Pickering emulsion stabilized by starch particle and small molecular surfactant[J]. *Food Chemistry*, 2020, 303: 125391.
- [65] MAREFATI A, SJÖÖ M, TIMGREN A, *et al.* Fabrication of encapsulated oil powders from starch granule stabilized W/O/W Pickering emulsions by freeze-drying[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 51: 261-271.
- [66] SHARKAWY A, CASIMIRO F M, BARREIRO M F, *et al.* Enhancing trans-resveratrol topical delivery and photostability through entrapment in chitosan/gum arabic Pickering emulsions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147: 150-159.
- [67] MWANGI W W, HO K W, OOI C W, *et al.* Facile method for forming ionically cross-linked chitosan microcapsules from Pickering emulsion templates[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 55: 26-33.
- [68] ZHANG Z, CHENG M, SAN GABRIEL M, *et al.* Polymeric hollow microcapsules (PHM) via cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion polymerization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555: 489-497.
- [69] MARTO J, GOUVEIA L F, GONÇALVES L, *et al.* Design of novel starch-based Pickering emulsions as platforms for skin photoprotection[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, 162: 56-64.
- [70] CHEN G C, YI Z, CHEN X Y, *et al.* Polyphenol nanoparticles from commonly consumed tea for scavenging free radicals, stabilizing Pickering emulsions, and inhibiting cancer cells[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 4(1): 652-665.