

齐格勒-纳塔催化剂活性中心对聚丙烯性能的影响

姚秀超 李春晖 王立斌 郝春波* 李永华 宁兴洋 王晓琪

北方华锦化学工业股份有限公司, 辽宁 盘锦 124000

[摘要] 齐格勒-纳塔催化剂在聚丙烯生产中至关重要, 其活性中心结构与分布显著影响聚丙烯性能。文中深入剖析活性中心对聚丙烯微观结构(如等规度、分子量及分布、支化度)、结晶性能、热性能及机械性能的影响机制, 并探讨活性中心的调控策略, 为优化聚丙烯性能、开发新型催化剂及聚合工艺提供理论支撑。

[关键词] 齐格勒-纳塔催化剂; 活性中心; 聚丙烯微观结构; 聚丙烯性能

DOI: 10.33142/nsr.v2i1.15901

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

The Influence of Active Centers of Ziegler-Natta Catalyst on the Properties of Polypropylene

YAO Xiuchao, LI Chunhui, WANG Libin, HAO Chunbo*, LI Yonghua, NING Xingyang, WANG Xiaoqi

North Huajin Chemical Industries Co., Ltd., Panjin, Liaoning, 124000, China

Abstract: Ziegler-Natta catalyst is crucial in polypropylene production, and its active center structure and distribution significantly affect the performance of polypropylene. The article deeply analyzes the influence mechanism of active centers on the microstructure (such as isotropy, molecular weight and distribution, branching degree), crystallization properties, thermal properties, and mechanical properties of polypropylene, and explores the regulation strategies of active centers, providing theoretical support for optimizing polypropylene properties, developing new catalysts, and polymerization processes.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst; active center; microstructure of polypropylene; performance of polypropylene

引言

聚丙烯(PP)作为全球产量位居前列的通用热塑性树脂,我国PP树脂产能在2024年已经超过4000万吨/年。PP以其良好的综合性能、丰富的原料来源及相对低廉的成本,在包装、汽车、建筑、电子等众多领域广泛应用。在PP生产过程中,催化剂起着核心作用,其中齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂自20世纪50年代问世以来^[1],一直是工业生产聚丙烯的主流催化剂^[2]。Ziegler-Natta催化剂的活性中心对聚丙烯的性能具有决定性影响,其结构与性质的差异能够调控聚丙烯的微观结构^[3],进而显著改变聚丙烯的结晶性能、热性能、机械性能等,以满足不同应用领域的多样化需求。因此,深入研究Ziegler-Natta催化剂活性中心对聚丙烯性能的影响机制,对于优化聚丙烯产品性能、开发新型催化剂以及创新聚合工艺具有极其重要的理论意义和实际应用价值^[4,5]。

1 Ziegler-Natta 催化剂概述

1.1 Ziegler-Natta 催化剂的组成与结构

Ziegler-Natta催化剂通常由主催化剂和助催化剂两部分组成^[6]。主催化剂一般为过渡金属卤化物,如 TiCl_4 、 TiCl_3 等,其中 TiCl_3 又存在 α 、 β 、 γ 、 δ 等多种晶型,不同晶型的结构差异对催化剂性能影响显著。助催化剂多为烷基铝化合物,如 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 等^[7],其作用是通过烷基化反应将过渡金属卤化物转化为具有聚合活性的物种,并提供必要的配位环境。此外,为了进一步改善催化剂的性能,常常会添加内给电子体和外给电子体^[8]。

内给电子体如邻苯二甲酸酯类、二醚类等,在催化剂制备过程中与主催化剂和载体相互作用,影响活性中心的形成和分布;外给电子体如硅烷类化合物,在聚合反应过程中与活性中心配位,对聚合物的立构规整性和分子量分布等产生重要影响。

1.2 催化聚合机理

关于Ziegler-Natta催化剂的聚合机理,目前普遍接受的是单金属机理^[9]。该机理认为,活性中心位于过渡金属原子上,助催化剂烷基铝将过渡金属卤化物还原并烷基化,形成具有一个空位的过渡金属活性中心。以丙烯聚合为例,丙烯单体首先在活性中心的空位处配位,由于过渡金属原子与单体之间的电子云相互作用,使单体分子发生极化,形成 π -络合物。随后,单体分子通过插入反应,在过渡金属-碳键之间进行链增长,同时空位重新生成,为下一个单体分子的配位和插入提供位置。在这个过程中,内给电子体和外给电子体通过与活性中心的配位作用,影响活性中心的电子云密度和空间位阻^[10],从而调控单体的配位和插入方式,最终影响聚丙烯的微观结构和性能。例如,给电子体的存在可以增强活性中心对丙烯单体的选择性,使甲基取向更加规整,从而提高聚丙烯的等规度。

2 活性中心对聚丙烯性能的影响

2.1 对聚丙烯微观结构的影响

2.1.1 等规度

活性中心的立体化学环境是决定聚丙烯等规度的关键因素^[11]。具有高度立体选择性的活性中心能够使丙烯单

体以特定的方式配位和插入,使得聚合物链中甲基的排列呈现出规整的全同立构或间同立构结构^[12]。研究表明,在 Ziegler-Natta 催化剂体系中,内给电子体和外给电子体的种类和含量对活性中心的立体选择性影响显著^[13]。例如,使用邻苯二甲酸酯类内给电子体配合硅烷类外给电子体,能够有效地提高活性中心的立体选择性,使生成的聚丙烯等规度高达 90%以上^[14,15]。这是因为给电子体与活性中心的配位作用改变了活性中心周围的电子云分布和空间位阻,限制了单体的无序插入,促进了等规结构的形成。相反,如果活性中心的立体选择性较差,单体插入的方向随机性增加,就会导致聚丙烯中出现较多的无规立构结构,从而降低聚丙烯的等规度,影响其结晶性能和机械性能^[16]。

2.1.2 分子量及分子量分布

活性中心的活性和寿命直接影响聚丙烯的分子量。活性较高且寿命较长的活性中心有更多机会进行链增长反应,从而生成分子量较高的聚合物链^[17]。而氢气作为常用的链转移剂,在聚合体系中与活性中心发生链转移反应,能够调节活性中心的链增长过程,降低聚合物的分子量。当体系中氢气浓度增加时,链转移反应的概率增大,活性中心更容易将增长链转移给氢气分子,终止当前链增长过程,同时产生新的活性中心引发新的聚合反应,从而使聚丙烯的平均分子量降低。

活性中心的分布情况对聚丙烯的分子量分布也有重要影响^[18]。如果活性中心的种类单一,且其活性和链增长能力相近,那么生成的聚丙烯分子量分布相对较窄;反之,若存在多种活性中心,它们在活性、链增长速率以及对链转移剂的响应等方面存在差异,就会导致聚合物链的增长和终止过程不一致,从而使聚丙烯的分子量分布变宽。例如,在某些 Ziegler-Natta 催化剂体系中,由于催化剂制备过程中的不均匀性,可能会产生部分活性中心的活性较高^[19],优先引发聚合反应并快速增长,而另一部分活性中心活性较低,在聚合后期才开始发挥作用,这样就会形成分子量差异较大的聚合物链,导致分子量分布变宽。

2.1.3 支化度

活性中心的性质还会影响聚丙烯分子链的支化程度^[20]。在聚合过程中,活性中心可能发生 β -氢消除反应,产生一个双键和一个活性较低的烯丙基型活性中心。该烯丙基型活性中心如果与单体发生二次插入反应,就会在聚合物链上引入支链。一般来说,活性中心周围的空间位阻和电子云密度会影响 β -氢消除反应的难易程度^[21]。空间位阻较小的活性中心更容易发生 β -氢消除反应,从而增加聚丙烯的支化度^[22];而电子云密度较高的活性中心则相对抑制 β -氢消除反应,使聚丙烯的支化度降低。此外,聚合反应条件如温度、压力等也会通过影响活性中心的反应活性,间接影响聚丙烯的支化度。较高的聚合温度通常会促进 β -氢消除反应的发生,导致聚丙烯支化度增加。

2.2 对聚丙烯结晶性能的影响

2.2.1 结晶形态

聚丙烯的结晶形态主要包括 α 晶型、 β 晶型和 γ 晶型等,其中 α 晶型最为常见^[23]。活性中心的结构和性质对聚丙烯结晶形态的形成具有重要影响^[24]。具有高度规整结构的活性中心倾向于生成等规度高的聚丙烯,在结晶过程中更容易形成 α 晶型。这是因为等规聚丙烯分子链的规整排列有利于分子链间的紧密堆砌,形成稳定的 α 晶型结构^[25]。而对于一些含有特殊结构活性中心的催化剂体系,可能会诱导生成 β 晶型聚丙烯。例如,某些催化剂活性中心能够在聚合过程中引入一定的分子链缺陷或不规则结构,这些结构会阻碍 α 晶型的正常形成,促使聚丙烯分子链以 β 晶型的方式进行结晶。 β 晶型聚丙烯具有独特的片晶结构和聚集态,在一些应用中表现出与 α 晶型聚丙烯不同的性能特点,如更高的冲击韧性。

2.2.2 结晶度

聚丙烯的结晶度与活性中心密切相关。等规度高的聚丙烯由于分子链规整性好,在活性中心的作用下更容易有序排列进入晶格,从而具有较高的结晶度。而活性中心的活性和分布情况会影响聚丙烯的分子量及分子量分布,进而间接影响结晶度^[26]。分子量适中且分布较窄的聚丙烯,分子链的运动性较为一致,有利于在结晶过程中有序排列,形成较高的结晶度。相反,分子量分布过宽时,低分子量部分可能会阻碍高分子量部分的结晶,导致整体结晶度下降^[27]。此外,活性中心如果能够促进分子链的支化,支链的存在会破坏分子链的规整性和对称性^[28],使分子链难以紧密排列形成结晶,从而降低聚丙烯的结晶度^[29]。例如,当聚丙烯的支化度增加时,结晶度可能会从 70%左右降低至 50%以下。

2.3 对聚丙烯热性能的影响

2.3.1 熔点

聚丙烯的熔点与结晶度和结晶形态密切相关,而这些又受活性中心的影响^[30]。一般来说,结晶度越高,分子链间的相互作用越强,聚丙烯的熔点也就越高^[31]。由于活性中心决定了聚丙烯的等规度和结晶度,等规度高、结晶度大的聚丙烯通常具有较高的熔点^[32]。例如,全同立构聚丙烯的熔点一般在 160~170℃之间,而无规聚丙烯由于结晶度极低,没有明显的熔点。此外,不同晶型的聚丙烯熔点也有所差异, α 晶型聚丙烯的熔点相对较高, β 晶型聚丙烯的熔点略低^[33]。活性中心若能诱导生成特定晶型的聚丙烯,就会相应地影响其熔点。在一些情况下,通过调控活性中心的结构和性质,制备出含有适量 β 晶型的聚丙烯,可在一定程度上降低材料的熔点,改善其加工性能,同时保持较好的机械性能^[34]。

2.3.2 热稳定性

活性中心对聚丙烯热稳定性的影响主要体现在聚合物的微观结构上^[35]。具有规整结构的聚丙烯,其分子链间

的相互作用较强,热稳定性相对较高。而活性中心如果导致聚丙烯分子链中存在较多的缺陷、支链或不稳定结构,在受热过程中这些部位容易发生热降解反应,从而降低聚丙烯的热稳定性^[36]。例如,聚丙烯分子链中的叔碳原子由于其氢原子相对活泼,在高温下容易发生氧化反应,导致分子链断裂。若活性中心使聚丙烯的支化度增加,叔碳原子的数量增多,那么聚丙烯在加工和使用过程中就更容易受到热氧化的影响,热稳定性下降。

2.4 对聚丙烯机械性能的影响

聚丙烯的拉伸性能和冲击性能与活性中心密切相关^[37]。活性中心决定了聚丙烯的微观结构,进而影响其拉伸性能^[38]。等规度高、结晶度大的聚丙烯,由于分子链间的相互作用力强,结晶区域能够有效承载外力,使得材料具有较高的拉伸强度。

活性中心通过影响聚丙烯的微观结构对冲击性能产生重要作用。活性中心通过调节分子量对冲击性能产生影响,较宽的分子量分布意味着材料中同时存在高分子量和低分子量部分,高分子量部分可以提供较好的韧性,低分子量部分则有助于提高材料的加工流动性^[39],适当的分子量分布能够在一定程度上平衡材料的冲击性能和加工性能^[40]。

3 活性中心的调控策略

3.1 催化剂组成的优化

3.1.1 主催化剂的选择与改性

不同过渡金属卤化物作为主催化剂,其活性中心的结构和性质存在差异,对聚丙烯性能影响显著。在传统的Ti基催化剂基础上,通过引入其他过渡金属元素进行改性,可调节活性中心的电子结构和空间位阻,改善催化剂性能。例如,将少量的Zr元素引入TiCl₃主催化剂中,形成Ti-Zr复合催化剂,Zr原子的存在改变了活性中心周围的电子云分布,使活性中心对单体的吸附和插入行为发生变化,从而在一定程度上提高了催化剂的活性和聚丙烯的等规度。此外,对主催化剂的晶型进行调控也是一种重要策略^[41]。通过特定的制备方法,如控制结晶条件、添加晶型调节剂等,制备出具有特定晶型的主催化剂,以获得所需性能的活性中心。例如,采用球磨法处理TiCl₃,可促进β型TiCl₃向α型TiCl₃的转变,提高催化剂的立体选择性,进而提高聚丙烯的等规度。

3.1.2 助催化剂及给电子体的优化

助催化剂烷基铝的种类和用量对活性中心的形成和活性有重要影响^[42]。不同烷基结构的烷基铝,其给电子能力和空间位阻不同,会影响活性中心的电子云密度和空间环境^[10]。例如,Al(i-C₄H₉)₃相较于Al(C₂H₅)₃,具有更大的空间位阻,在某些催化剂体系中使用Al(i-C₄H₉)₃作为助催化剂,能够改变活性中心的空间结构,提高催化剂的立体选择性,使生成的聚丙烯等规度更高。

内给电子体和外给电子体的种类和含量是调控活性中心性能的关键因素^[43]。通过筛选不同结构的给电子体,

并优化其在催化剂体系中的比例,可以精确调控活性中心的立体选择性、活性以及聚合物的微观结构。例如,采用新型的二醚类内给电子体替代传统的邻苯二甲酸酯类内给电子体^[44],能够显著提高催化剂的活性和聚丙烯的等规度,对聚丙烯的分子量分布较宽的问题也有所改善^[45]。此外,研究发现复合外给电子体系,如将两种不同结构的硅烷类外给电子体复配使用^[46],可在活性中心周围构建更加复杂且精准的空间和电子环境,在提升聚丙烯等规度的同时,有效调控分子量分布,使聚丙烯产品在综合性能上得到优化。

3.2 载体的选择与设计

3.2.1 传统载体的改进

传统的Mg-C载体在Ziegler-Natta催化剂体系中应用广泛。对Mg-C载体进行预处理和表面修饰是调控活性中心的重要途径。通过在Mg-C载体表面引入特定的官能团,如羟基、羧基等,可改变载体与主催化剂、内给电子体之间的相互作用方式,进而影响活性中心在载体表面的分布和性质^[47]。例如,用醇类化合物对Mg-C载体进行预处理,使载体表面形成一层有机镁化合物层,这层化合物能与主催化剂更均匀地结合,有助于形成分布更均匀、活性更稳定的活性中心,从而提高催化剂的活性和聚丙烯产品质量的稳定性^[48]。

3.2.2 新型载体的开发

近年来,新型载体材料如介孔分子筛、纳米碳材料等逐渐受到关注。介孔分子筛具有规整的孔道结构和较大的比表面积,能够为活性中心提供高度有序的微环境。将活性中心负载于介孔分子筛的孔道内,可限制活性中心的运动,使其分布更加均匀,同时有利于单体分子的扩散和接触,提高催化剂的活性和选择性。例如,SBA-15介孔分子筛负载的Ziegler-Natta催化剂,在丙烯聚合中表现出较高的活性,且所得聚丙烯具有较窄的分子量分布^[49]。纳米碳材料如碳纳米管、石墨烯等,具有优异的导电性和机械性能,将其作为载体引入催化剂体系,不仅可以改善活性中心的分散性,还能通过与活性中心的电子相互作用,调节活性中心的电子结构^[50],从而对聚丙烯的性能产生独特影响。例如,石墨烯负载的Ziegler-Natta催化剂可制备出具有较高结晶度和拉伸强度的聚丙烯^[50]。

3.3 聚合工艺条件的优化

3.3.1 温度与压力的调控

聚合温度对活性中心的活性和反应选择性有显著影响^[51]。在较低温度下,活性中心的活性相对较低,但有利于形成规整的聚合物结构,提高聚丙烯的等规度^[52]。然而,温度过低会导致聚合速率过慢,生产效率降低。随着温度升高,活性中心的活性增强,聚合速率加快,但过高的温度可能引发链转移反应加剧^[53],导致聚丙烯分子量降低、支化度增加,同时等规度也可能下降。因此,在实际生产中,需要根据催化剂体系和目标产品性能,精确控制聚合温度,以获得最佳的活性中心反应状态。例如,对于一些对等规度要求

较高的聚丙烯产品，聚合温度通常控制在 60~70℃之间。

聚合压力同样会影响活性中心的行为^[54]。适当提高聚合压力，可增加单体在活性中心周围的浓度，促进单体的配位和插入反应，提高聚合速率和聚丙烯的分子量。但过高的压力会对设备要求提高，增加生产成本，并且可能对活性中心的稳定性产生不利影响^[55]。所以，需要综合考虑各种因素，优化聚合压力条件。

3.3.2 单体浓度与聚合时间的控制

单体浓度是影响聚合反应的重要因素之一。在一定范围内，提高丙烯单体浓度可增加活性中心与单体的碰撞概率，加快聚合反应速率，同时有利于形成高分子量的聚丙烯。但当单体浓度过高时，可能导致反应体系黏度增大，传质传热困难，影响活性中心的均匀性，甚至引发局部过热，导致聚合物质量下降。因此，需要根据催化剂活性和聚合工艺特点，合理控制单体浓度^[56]。聚合时间直接影响聚合物的分子量和分子量分布。聚合初期，活性中心迅速引发单体聚合，分子量快速增长^[57]；随着聚合时间延长，活性中心的活性可能逐渐降低，同时链转移和链终止反应的概率增加，导致分子量分布变宽^[58]。通过精确控制聚合时间，可以调节聚丙烯的分子量及其分布，满足不同应用领域的需求。例如，对于一些需要窄分子量分布的聚丙烯产品，可在聚合反应达到一定程度后，及时终止反应，以获得理想的分子量分布。

4 结论与展望

Ziegler-Natta 催化剂活性中心对聚丙烯性能的影响极其复杂且关键。活性中心的结构和性质决定了聚丙烯的微观结构，进而对其结晶性能、热性能和机械性能等产生深远影响。通过实验表征技术和理论计算方法的结合，我们在活性中心对聚丙烯性能的影响方面有了较为深入的理解。在实际应用中，通过优化催化剂组成、选择合适的载体以及调控聚合工艺等策略，可以有效地调控活性中心，实现对聚丙烯性能的精准控制。

然而，随着聚丙烯应用领域的不断拓展和对高性能材料需求的日益增长，仍需进一步深入研究活性中心的本质和作用机制。未来的研究方向可以集中在开发新型高效的催化剂活性中心结构，以提高催化剂的活性、选择性和稳定性；探索更加精准的活性中心调控方法，实现对聚丙烯微观结构和性能的全方位定制；结合先进的计算技术和实验手段，深入理解活性中心在复杂聚合体系中的动态行为，为聚丙烯材料的创新和升级提供更坚实的理论基础和技术支持。同时，在可持续发展的背景下，研发绿色环保的催化剂体系和聚合工艺，减少对环境的影响，也是 Ziegler-Natta 催化剂领域面临的重要挑战和发展机遇。

【参考文献】

[1] 李义君,高岩. 国内外聚丙烯催化剂的研究进展[J]. 辽宁化工,2007(10):705-707.

[2] 周冀. 高分子材料基础[M]. 北京:国防工业出版社,2007.

[3] 尹丽,孟学林,陈福北,等. 助催化剂对 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯聚合的影响[J]. 塑料,2013,42(6):65-68.

[4] 高明智,李红明. 聚丙烯催化剂的研发进展[J]. 石油化工,2007(6):535-546.

[5] 唐本忠,秦安军,傅馨瑶. 一种聚烯醚类化合物及其制备方法与应用:CN202110838309.8[P]. 2021-11-23.

[6] 房大维,张志恒. 一种烯醇/ α -烯烃共聚物管道减阻剂及其制备方法及应用:CN202010308307.3[P]. 2020-07-28.

[7] 张渊. CGC 茂金属催化剂设计合成及催化乙烯/丙烯/降冰片烯三元共聚的研究[D]. 北京:北京化工大学,2023.

[8] 张晓帆,张军辉,赵惠,等. 用于烯烃聚合的催化剂体系和预聚合催化剂以及烯烃聚合方法:CN201711003853.0[P],2019-4.30.

[9] 马勇. 聚 α -烯烃原油减阻剂的合成工艺条件研究及中试放大分析[D]. 山东:山东大学,2006.

[10] 毛健康,王胜利,曹豫新. 复配外给电子体技术及 CHMS、DCPMS 性能比较[J]. 河南化工,2012,29(11):48-51.

[11] 吕春胜. 单环戊二烯基钛类茂金属催化剂催化烯烃聚合的研究[D]. 吉林:吉林大学,2006.

[12] 曾焕庭. 核磁共振对乙烯类均聚物序列分布的测定[J]. 广东化工,1980(3):3-19.

[13] 张晓帆,刘海涛,蔡晓霞,等. Ziegler-Natta 催化体系中影响聚丙烯分子量分布的因素研究进展[J]. 高分子通报,2010(12):8.

[14] 周奇龙,谭忠,于金华,等. 高流动高等规指数宽相对分子质量分布聚丙烯的制备[J]. 合成树脂及塑料,2017,34(1):7.

[15] 杨荣,丁律,李锦春,等. 高 β 晶含量的聚丙烯/液晶高分子复合材料及制备方:CN201610941324.4[P],2019-03.22.

[16] 潘燕凯,杨小藏,杨园园. 双向拉伸聚丙烯薄膜用丙丁共聚物的开发与应用[J]. 塑料包装,2023,33(2):6-9.

[17] 刘泊天. 两种基于氢键的水基弱凝胶的制备与性质研究[D]. 吉林:吉林大学,2012.

[18] 张世金. 烷基化合成 9,9-双(甲氧基甲基)芴及其对丙烯聚合 Ziegler-Natta 催化体系的调节作用[D]. 江西:江西师范大学,2008.

[19] 任合刚,崔立娟,王斯哈,等. 新型 Ziegler-Natta 催化剂催化乙烯/1-己烯共聚研究[J]. 2015 年全国高分子学术论文报告会,2015(1):12.

- [20] 胡立华. 煤/聚合物共混材料热稳定性研究[D]. 陕西: 西安科技大学, 2004.
- [21] 陈翠苹, 楼林洁, 杨琪, 等. 二级胺形成亚硝胺类饮用水消毒副产物的潜能研究[C]. 贵州: 全国环境化学学术大会. 中国化学会, 中国环境科学学会, 2013.
- [22] 张磊. 新型三齿配体及其金属配合物的合成、表征及催化性质研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
- [23] 张国辉, 王雷, 王丽. 不同晶型成核剂在聚丙烯改性中的应用[J]. 塑料制造, 2009(3): 4.
- [24] 崔新宇, 周晓东, 戴干策. 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的界面结晶行为[J]. 塑料科技, 2000(3): 14-18.
- [25] 高志武. 埋地排水管材专用聚丙烯树脂的结构与性能[J]. 合成树脂及塑料, 2012, 29(6): 24-27.
- [26] 赵莉娜. 乳化法制备自负载球形 ZIEGLER-NATTA 催化剂及其聚合研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- [27] 徐萌, 高达利, 邵静波, 等. 过氧化物含量对 PP 分子量及结晶性能的影响[J]. 塑料, 2021, 50(2): 123-150.
- [28] 杨伟. 聚芳醚腈的结晶及其性能研究[D]. 四川: 电子科技大学, 2015.
- [29] 吴宏, 王萃林, 郭少云, 等. 一种高强度聚丙烯材料及其制备方法: CN105383029. a[P]. 2016-03-09.
- [30] 贾青青. 偏光显微镜研究 PET 纤维/iPP 复合材料的结晶形态[D]. 河南: 郑州大学, 2010.
- [31] 平郑骅, 汪长春. 高分子世界[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001.
- [32] 余世金, 许招会, 王姓, 等. 外给电子体 CMMS、DCPMS 制备高结晶度聚丙烯的研究[J]. 应用化工, 2004(4): 37-38.
- [33] 何娟. 基于均苯三甲酰胺的复合成核剂改性聚丙烯的性能研究[D]. 湖南: 长沙理工大学, 2019.
- [34] 王子文. 稀土 Ce 对高强耐磨锰黄铜组织和性能的影响[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2016.
- [35] 李媛媛. 羟基对聚 1-丁烯共聚物结晶和相转变行为的影响[D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [36] 林珩, 张军, 董奇, 等. 含氯聚合物的热稳定和热降解[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(4): 254-259.
- [37] 孙青松. 高性能聚丙烯的制备及其构效关系研究[D]. 江苏: 浙江大学, 2019.
- [38] 何阳, 黄锐, 郑德. β 晶型聚丙烯研究进展[J]. 高分子通报, 2008(1): 9.
- [39] 王双, 刘翔宇, 齐宏岗. 小中空容器专用高密度聚乙烯的性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(7): 84-87.
- [40] 何慧. 塑料冲击改性剂与加工助剂的应用[C]. 广东: 中国塑料加工工业协会塑料改性与配方技术研讨会. 中国塑料加工工业协会, 2006.
- [41] 李昭. 乙二醇氧化及水分解纳米电催化剂的合成及性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学(江苏), 2019.
- [42] 田维. TBP 改性 Mo 催化剂催化丁二烯聚合的研究[D]. 山东: 青岛科技大学, 2008.
- [43] 唐树轩, 刘海涛, 李昌秀. 电子顺磁共振在 Ziegler-Natta 催化剂研究中的应用进展[J]. 石油化工, 2023, 52(6): 855-861.
- [44] 李志飞, 王永刚, 崔亮, 等. 非塑化剂类聚丙烯催化剂的研发及国内工业应用进展[J]. 石油化工, 2017, 46(6): 823-827.
- [45] 常贺飞, 任士通, 郑涛, 等. 硅烷类外给电子体的取代基变化对丙烯聚合影响的研究[J]. 高分子学报, 2013(2): 199-207.
- [46] 蒋攀, 董红, 陈道伟, 等. 硅烷类外给电子体在聚烯烃中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6): 49-54.
- [47] 连奕新, 王会芳, 张元华, 等. 焙烧温度对镁铝复合氧化物载体性能的影响[J]. 石油化工, 2009, 38(6): 622-629.
- [48] 吴岩松. 高活性高定向度丙烯聚合催化剂性能及聚丙烯脱灰工艺研究[D]. 辽宁: 东北石油大学, 2022.
- [49] 王魁, 雷金化, 周光远. 分子筛纳米孔道对丙烯聚合的影响[C]. 上海: 全国应用化学年会, 2013.
- [50] 高明智, 李红明. 聚丙烯催化剂的研发进展[J]. 石油化工, 2007, 36(6): 12.
- [51] 孙婧怡. 膦胺类稀土配合物催化共轭二烯烃聚合的研究[D]. 辽宁: 大连理工大学, 2025.
- [52] 赵莉娜. 乳化法制备自负载球形 ZIEGLER-NATTA 催化剂及其聚合研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- [53] 谢美然, 伍青, 林尚安. 单茂钛/MAO 体系催化乙烯/丙烯共聚研究 I. 乙烯/丙烯共聚物的合成及聚合反应规律研究[J]. 高分子学报, 2000(6): 774-778.
- [54] 刘金海, 赖新鑫, 任丽, 等. 新型氧钒配合物的合成及催化乙烯(共)聚合活性研究[J]. 化学试剂, 2024, 46(1): 98-104.
- [55] 王梦君. 负载磷化钯与 P-C-Pd 结构层的构建及其选择性加氢性能研究[D]. 江苏: 浙江工业大学, 2022.
- [56] 李红明, 张明革, 袁苑, 等. 双峰分子量分布聚乙烯的研发进展[J]. 高分子通报, 2012(4): 10.
- [57] 程广文, 范晓东, 刘国涛, 等. 控制/活性阳离子聚合的研究进展[J]. 化学通报, 2009(3): 9.
- [58] 张新莉. 二苯磷氧基亚胺金属配合物催化烯烃聚合的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- 作者简介: 姚秀超 (1987—), 男, 汉族, 辽宁大连人, 工学博士, 北方华锦化学工业股份有限公司, 研究方向: 合成树脂开发、聚合物改性、催化剂开发、橡胶材料开发等。