

我从事聚烯烃研究五十年

胡友良

(中国科学院化学研究所, 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

前言

一个人一辈子认认真真做一件事, 总能做出成绩来的。我给学生讲课时总爱说到这句话, 鼓励大家要热爱自己的专业, 坚持长期做下去, 会取得成功的。我从事聚烯烃研究工作整整五十年, 发表了几百篇研究论文, 几十件发明专利, 培养了几十名博士和硕士。我所在的中国科学院化学研究所聚烯烃催化剂课题组成功地将聚烯烃催化剂在营口向阳化工厂实现了产业化(该催化剂至今仍占有很大的市场份额)。我这五十年就做了聚烯烃研究这件事。我做得很认真, 很刻苦。总结一下这五十年的聚烯烃研究工作也许对年轻一代有些启发和帮助, 所以我写了这篇“我从事聚烯烃研究五十年”的文章, 不当之处请读者批评指正。

1 20 世纪 70 年代

我国的聚烯烃行业是从 20 世纪 70 年代初开始发展起来的。虽然当时国内只有年产几千吨聚烯烃的规模, 但这恰是我从事聚烯烃研究的起因。因为那个年代提倡“任务带学科”, 有了研究开发聚烯烃催化剂并使之国产化的任务, 我们就能名正言顺地开始聚烯烃催化剂的研究了。中国科学院化学研究所聚烯烃催化剂课题组就是在这个时候成立的, 肖士镜、谢光华两位研究员是研究团队的负责人。

在此, 首先要提到与我的成长密切相关的三位先生的名字, 他们是中国科学院化学研究所的李宗昌先生, 中石化北京化工研究院(原属化工部)的唐士培先生, 广州中山大学的林尚安先生。他们是我的老师, 也是我很好的朋友。现在他们都作古了, 但是我永远记着他们对我的帮助。李宗昌先生是在前苏联留学时就从事聚烯烃催化剂研究的, 回国后也继续做这方面的研究工作, 我就是跟着他学习如何在实验室里制备聚烯烃催化剂的。唐士培先生不仅基础理论扎实, 还富有工业实践经验。我与他一起承担燕山石化公司化工二厂(原北京石化总厂向阳分厂)聚丙烯催化剂国产化的研发任务时, 在实验室成果转化成为工业产品过程中, 唐士培先生教了我很多工业设计的知识和实际操作的技能, 使我受益匪浅, 这为我们后来去营口向阳化工厂转化催化剂研究成果打下了很好的工业实践基础。林尚安先生是高分子化学的大家, 在聚烯烃的高性能化和功能化研究方面, 我得到了他很多的帮助和指导, 因此, 我们后来在这个研究领域也取得了不少的进展。

齐格勒-纳塔催化剂从 20 世纪 50 年代到 21 世纪的今天得到了长足的发展^[1]。但是, 在 20 世纪 70 年代以前, 通常称的第一代催化剂(AA-TiCl₃)的产率和立体选择性都比较低, 聚合以后需要清除催化剂残渣和无规产物。同时, 使用这种催化剂得到的聚合物形态也比较差。当时的催化剂的这些缺点使得生产过程过于复杂, 生产费用也比较高。因此, 当时全世界从事齐格勒-纳塔催化剂研究的人们都在努力寻找提高催化剂活性和改善聚合物形态的方法。

20世纪70年代早期,索尔维(Solvay)公司的探索取得了一定的成果^[2],他们制得的络合催化剂(也称“Solvay” TiCl_3 催化剂)活性比原来的AA- TiCl_3 催化剂提高了约5倍。这个信息促进了当时化工部的领导启动催化剂国产化计划。

我们中国科学院化学研究所的聚烯烃催化剂研究课题组和北京化工研究院(当时是化工部直属研究院)的聚烯烃催化剂研究室各自分别做实验室小试研究。经过一年多的努力,小试研究都取得了很好的成绩,领导决定在北京化工研究院联合开展催化剂模试,制备成功后在燕山石化(当时的北京石化厂向阳分厂)5千吨/年聚合装置上进行工业试验。我们在工业试验现场与工人们一起倒班,分享了催化剂国产化试验成功后的无比喜悦之情。

络合催化剂(第二代齐格勒-纳塔催化剂)工业化试验的成功大大鼓舞了我们聚烯烃催化剂研究团队的士气,鼓励我们在深入基础研究的同时,一定要将自己研究成果与生产实际相结合。



1978年全国科学大会期间胡友良给当时的吉林大学唐敖庆校长等介绍催化剂成功国产化的成果

2 20世纪80年代

这个10年是化学所聚烯烃催化剂研究团队成果显著的10年。我们不仅开始了共研磨法制备 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 负载型高活性催化剂(第三代齐格勒-纳塔催化剂)的研究,而且在化学反应法制备高活性催化剂方面取得了重大突破,研发了具有催化活性高、聚合物等规度高、形态好等优点的CS系列催化剂(第四代齐格勒-纳塔催化剂),并在营口向阳化工厂转化成功,实现了催化剂的工业化生产。

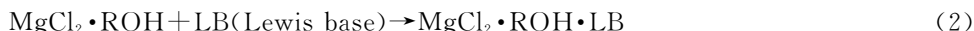
在高效催化剂制备中加入邻苯二甲酸二酯类化合物作为催化剂的内给电子体,并在烯烃聚合中加入烷氧基硅烷类化合物作为外给电子体,这确实是一大进步。这种组合的催化剂体系在现代化的聚丙烯工业生产中广泛使用,表现出很高的聚合活性和聚合物等规度,即,人们常说的第四代催化剂^[3]。我们在20世纪70年代末期和80年代初期也曾经用物理共研磨的方法制备 MgCl_2 载体,但用该方法制备的催化剂活性和聚合物等规度都不能满足工业进步对催化剂的要求。我们适时地掌握了当时世界领先的信息,通过化学反应法来制备 MgCl_2 载体,得到了活性和产物等规度组分俱佳的高效聚丙烯催化剂。

用化学反应法制备 MgCl_2 载体的基础是 MgCl_2 能与许多种类的路易斯碱(如醇、酯和醚类等化合物)形成可溶于烷烃溶剂的复合物。所谓用化学反应法活化催化剂载体就是先把 MgCl_2 制成这种复合物溶液,再与 TiCl_4 反应,使 MgCl_2 从溶剂中重新析出。可以通过控制 MgCl_2 再析出的条件,得到具有高比表面积和优良结晶形态的高活性载体。后来,我们系统地综述了齐格勒-纳塔催化剂的载体制备技术^[4]。

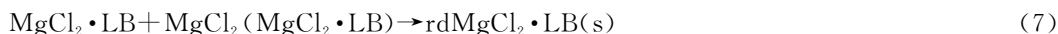
为了不断地改进催化剂,我们在研发高效催化剂并使之工业化的过程中,不断地对用化学反应法制备高效催化剂载体的反应机理进行了深入的研究,并通过制得的催化剂进行结构分析和活性测定,揭示了催化剂结构与性能之间的关系^[5]。

我们简单地将用化学反应法制备载体的过程归纳为以下几个反应式:

第一步:固体 MgCl_2 生成复合物溶液



第二步:复合物溶液与 TiCl_4 反应析出 MgCl_2 晶体



MgCl_2 在形成可溶性复合物时,另外加入 Lewis 碱是十分重要的。在没有外加 Lewis 碱的情况下,复合物与 TiCl_4 反应析出的晶体 $[\text{MgCl}_2(\text{s})]$ 的结构为规整的立方密堆积(ccp)和六方密堆积(hcp)(见反应式 5 和 6);外加 Lewis 碱后,就得到 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{LB}$ (见反应式 4),析出的晶体为带有旋转无序(rd)缺陷形式的 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{LB}(\text{s})$ (见反应式 7),是高效催化剂的最好载体。上述机理既适用于化学结晶法,也适用于球形载体法。



1986 年在实验室计算用化学反应法制备载体催化剂的聚合动力学实验结果

以上深入的基础研究使我们的催化剂制备工作提高到按需设计的水平,可根据用户的不同需求,制备出不同类型的高效催化剂,形成了 CS 催化剂系列。我们就是凭着这样深厚的功底,在营口向阳化工厂实现了催化剂的产业化。

20 世纪 80 年代后期,随着大量聚烯烃生产装置的引进,我国聚烯烃工业如雨后春笋似地蓬勃发展起来,随之带来的一个重要问题是如何实现催化剂的国产化。因为外商只供催化剂,不卖催化剂制备技术,因此催化剂在几年中翻倍涨价,生产成本不断上升。在这种形势下,我们积极响应工业部门的号召,决定帮助企业实现催化剂国产化。当时,营口向阳化工厂基础条件差,但有干一番大事业的愿望,真心诚意尊重中国科学院的专家,这样就开始了我们的合作创业。

基于对用化学反应法制备催化剂载体的深入了解,我们在工业试验中着重注意三方面的问题:(1)在原料配比中严格控制各组分的量,使反应按设计的步骤进行,尽量少生成无用或有害的副产物;(2)从低

温(-20°C)升到高温(110°C)的过程中,严格控制升温速率,使产生的晶体尽量长大;(3)设计出能快速洗涤过滤的装置,在半小时以内完成一次洗涤过滤。我们在一年之内完成了生产装置的设计、制造和安装,又在半年之内完成了试车和正式生产。就在营口乡下这个原本只有十几个人的小厂中,依靠我们的研究团队和工厂师傅们的齐心协力,克服了很多难以想象的困难,用一年半的时间就生产出了合格的聚烯烃催化剂(CS催化剂)。迄今已30年过去了,CS催化剂早已成了我国聚烯烃行业的著名品牌,而且已经发展为适用于各种聚合工艺、能生产各种牌号聚合物的CS系列产品。



20世纪80年代我们研究团队的主要成员合影(右一为谢光华研究员,团队负责人;右三为肖士镜研究员,团队负责人;右五为贺大为副研究员;右七为胡友良副研究员。)

3 20世纪90年代

科学在不断发展,聚烯烃催化剂的研究也在不断进步。在齐格勒-纳塔催化剂成功产业化以后,我们没有停止前进的脚步。一方面,协助营口向阳厂的技术和销售员跑遍全国的大小聚烯烃生产厂家推广国产催化剂;另一方面,在不断扩大和改进该厂的催化剂生产装置,尤其是主要原料 TiCl_4 的蒸馏回收装置的建设和改造,既解决了环境污染问题,又大大降低了催化剂生产成本。此时的国产化催化剂利润丰厚,但价钱还只有进口催化剂的三分之一。因此,国产催化剂很快替代了全国的大小聚烯烃生产企业原使用的进口催化剂,产生了很好的社会效益。我们研究团队也因CS催化剂的成功研发先后获得中科院科技进步一等奖,辽宁省科技进步一等奖,国家科技进步三等奖等奖励。靠着我们双方的共同努力,一项技术,一个产品,壮大了原来只有十几个员工和百万资产的乡村企业,几年内,年销售额就达到数亿元。



与我们合作研究开发聚烯烃高效催化剂的营口向阳化工厂(现为营口向阳科化集团)

20 世纪 90 年代我们研究团队不断创新,不仅在研究成果转化方面取得了良好的结果,而且在基础研究方面也进展显著,发表了很多研究论文和发明专利,其中的一个专利还获得专利金奖。这得益于我们团队的研究生们的辛勤劳动和刻苦钻研。此时,茂金属催化剂成了聚烯烃研究领域的热点^[6],我们是全国最早从事茂金属催化剂研究的研究团队之一^[7~9]。

茂金属催化剂与传统的齐格勒-纳塔催化剂不同,所用的助催化剂不是烷基铝,而是烷基铝与 H₂O 的反应产物甲基铝氧烷(MAO)。在通常情况下,烷基铝遇到 H₂O 就要爆炸,但只要控制好反应条件,就能得到需要的产物 MAO。在严格的防护措施下,用 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 作水解原料,在低温下将 AlMe₃ 缓缓加入到 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 的甲苯悬浮液中,然后控制好反应温度和周期,达到一定程度的水解。我们是国内最早在实验室中制备出 MAO 的研究团队之一,反应很充分,残渣少,产率在 60% 以上,相对分子质量在 1000~1500 之间。由此,我们曾帮助过当时的兰州石化公司研究院建立了国内第一个生产 MAO 中试车间,生产的 MAO 质量与进口的同类产品相当。

使用均相的茂金属催化剂得到的聚合物颗粒形态差,往往产生粘釜和团聚现象,对实现工业化生产是不利的。另外,均相的茂金属催化剂体系使用 MAO 的量,成本高,也不利于工业化生产。解决这些问题的办法是使用多种无机和有机载体,实施均相的茂金属催化剂负载化。硅胶是最适宜用作均相化合物的载体的。我们的研究团队用硅胶作为载体,相继研究了载体催化剂的制备条件及各种制备条件对负载催化剂性质的影响,并通过聚合实验筛选出了最佳的负载方案^[10, 11]。负载茂金属催化剂用于乙烯聚合的实验结果表明,MAO 的加入量大大减少,Al/Zr 摩尔比从原来的 2500 降到 500 以下,聚合物的表观密度提高了 3 倍。负载茂金属催化剂用于乙烯与己烯的共聚合实验结果表明,它们具有很好的共聚合性质,通过控制共聚单体的加入量,可以得到中密度、低密度和超低密度的聚合物,以适应不同加工应用的需求。

20 世纪 90 年代末期,又有一种新的聚烯烃催化剂体系诞生,它的化合物配体不含有茂金属化合物那样的环戊二烯基团,也就是后来通称的非茂过渡金属催化剂^[12, 13]。它的中心金属与含有未共享电子对的原子(如 N, O, P, S 等)配位。根据中心金属在元素周期表中的位置不同,又进一步分为非茂后过渡金属催化剂和非茂前过渡金属催化剂。我们研究团队抓住了这个极好的机遇,迅速投入到聚烯烃非茂金属催化剂的研究中。

我们研究团队在非茂金属催化剂研究上的突出贡献是发现了非茂金属催化剂和茂金属催化剂的理想组合,而这种理想组合的催化剂体系是实现乙烯原位共聚制备线性低密度聚乙烯(LLDPE)的最佳双功能催化剂^[14]。

原位共聚反应是同时使用两种催化剂(双功能催化剂),一种为乙烯齐聚催化剂,另一种为共聚催化剂,反应生成的乙烯齐聚物原位参与共聚合反应,最终产物为 LLDPE。我们研究团队曾长期从事烯烃原位共聚合反应的研究。原来使用的双功能催化剂是齐格勒-纳塔催化剂加齐格勒-纳塔催化剂,以及齐格勒-纳塔催化剂加茂金属催化剂。研究表明,在齐格勒-纳塔催化剂加齐格勒-纳塔催化剂的组合中,由于齐聚催化剂活性较低,增加齐聚催化剂的用量使总体活性下降,可能造成催化剂的失活。在齐格勒-纳塔催化剂加茂金属催化剂的组合中,前者使用三乙基铝为助催化剂,后者使用 MAO 为助催化剂,由于两种助催化剂对主催化剂的作用不同,在整个反应体系中就存在互相干扰,影响了催化剂活性的正常发挥。所以,最理想的是非茂金属催化剂加茂金属催化剂的组合。在这种双功能催化体系中,使用的助催化剂都是 MAO,具有良好的匹配性。

鉴于吡啶二亚胺类铁(钴)催化剂对乙烯齐聚有高活性,且对 α -烯烃具有高选择性,我们以 [2, 6-(2-CH₃-C₆H₄N=CCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂ 为齐聚催化剂, rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ 为共聚催化剂, MAO 为助催化剂,组成了双功能催化体系;用乙烯为唯一单体,成功实施了乙烯原位共聚,制备了 LLDPE^[15]。在该催化体系中,由于使用 MAO 为唯一助催化剂,双功能催化剂中齐聚和共聚两种催化剂之间没有相互干扰,催化活性很高,可达到 10⁷ g/(mol·h)。聚合物的熔点最低达到 84.9℃,聚合物的结晶度远低于普通线形

聚乙烯的结晶度。

由于齐聚反应得到的是一个宽分布的 α -烯烃混合物,而其中的高碳 α -烯烃是不能参与进一步的共聚反应的,因此,在原位聚合生成的LLDPE中残留的低聚物影响了其性能。我们研究团队设计合成了新型结构的吡啶二亚胺类铁化合物 $[2,6-(2,6-F_2-C_6H_3N=CCH_3)_2C_5H_3N]FeCl_2$ 作为乙烯齐聚催化剂,以提高原位共聚生成的LLDPE的性能并取得良好的效果^[16]。

为了适应工业生产需要,均相的茂金属和非茂金属催化剂的负载是十分必要的。除了选用常用的 SiO_2 作为载体外,我们研究团队还认真做过其它载体的选择^[17~19]。例如:选用普通的蒙脱土(MMT)作均相的双功能催化剂的载体,效果很好,乙烯原位共聚物LLDPE的表观密度可达 $0.35g/cm^3$ 以上,符合工业化生产的要求^[20]。此外,我们还通过调节Fe催化剂苯环上 R_1 取代基的体积来调控生成的齐聚物的碳数分布,进而控制共聚物中支链长度的分布;通过调节Fe/Zr(齐聚催化剂/共聚催化剂)比例来控制共聚物中支化单元的含量。以上方法制备的LLDPE既有长支链又有短支链,兼具长支链LLDPE和短支链LLDPE的优点,适用于制作大型中空容器和管材等。

4 新世纪这二十年

2000年以来的二十年是我们研究团队既出成果又出人才的二十年,也是我们研究团队的事业逐渐完成代际传承的二十年。在国家和企业数千万元科研经费资助下,我们发表了数百篇的研究论文,申请了数十件的发明专利,也得到了不少的奖励。在这个良好的研究环境熏陶下,我们培养的学生得到了长足的进步。现在,他们中的好多已经成为了研究骨干和学术带头人,以及研究院和大学学院的主管领导。在此,我只简单叙述这二十年里我们共同得到的几个研究成果,学生们会各自详细介绍他们自己的业绩。



2005年获得先进个人一等奖证书

4.1 聚烯烃的功能化及改性研究

如前所述,我们研究团队在上世纪末的后三十年中将主要的研究精力投入到烯烃配位聚合催化剂的研发,并取得了很好的结果。随着人们对催化剂结构、聚合物链结构与聚合物宏观性能之间关系的研究不断深入,聚烯烃研究领域的研究者们通过调控催化剂的结构和聚合条件,能直接制备结构新颖、性能优异的聚合物。

进入新世纪的初期,我们研究团队及时地抓住了这个机遇,在继续研究烯烃聚合催化剂的同时,投入到聚烯烃功能化及改性的研究^[21]。

4.1.1 烯烃与极性单体的直接共聚反应 利用烯烃配位聚合催化剂,催化烯烃与极性单体的直接共聚反应,得到结构可控的功能化聚烯烃,这是理想的途径。事实上,长期困扰人们的问题是催化剂在极

性单体存在下迅速失活。文献上大量的实验结果表明,使用茂金属催化剂,通过使用过量的 MAO,或用大位阻烷基铝保护极性基团等方法,均能有效抑制催化剂的失活;使用非茂后过渡金属催化剂,能直接用于烯烃和极性单体的共聚合反应^[22]。受以上文献的启发,我们研究团队合成了特殊结构的非茂前过渡金属催化剂^[23],可直接用于乙烯与极性单体的共聚合反应。实验结果发现,该催化剂呈现良好的耐杂原子能力,共聚合反应中活性下降较少。我们又以三乙基铝(TEA)保护极性基团中的活性氢,采用二醚型齐格勒-纳塔催化剂,催化丙烯与极性单体共聚合^[24],能保持与均聚活性相近的高活性。

4.1.2 经由反应性单体制备功能化聚烯烃 有一类基团称为反应性基团,如 C=C 双键、C—Si 键、C—B 键及苄基等。它们的特点是极性较弱,不会对催化剂进行亲核攻击使催化剂失活;而且它们具有较高的反应活性,在比较温和的条件下可以转化为极性基团。烯烃首先与含有反应性基团的单体进行共聚合反应,得到含有反应性基团的聚合物,再经过化学改性,将反应性基团转化为极性基团,就可以制备出含有极性单体的共聚物;或者转化为聚合物引发基团,随之引发其它类单体的聚合反应,则可以制备出聚烯烃接枝共聚物。我们研究团队设计了一种新的含有反应性基团的单体-对烯丙基甲苯,用于代替原有的反应性单体硼烷和对甲基苯乙烯^[25~27],不仅克服了硼烷单体成本高难于实现工业化的缺点,也解决了对甲基苯乙烯与烯烃不易共聚的难题,具有良好的工业应用前景。

4.1.3 经由配位链转移聚合(CCTP)反应制备端基功能化聚烯烃 配位链转移聚合(Coordination Chain Transfer Polymerization, CCTP)是一种特殊的烯烃配位聚合反应。通过 CCTP 反应,即聚烯烃链在催化剂金属中心和烷基金属链转移剂之间快速可逆链转移的反应过程,在聚烯烃分子链端基引入双键或简单的功能基团,而后通过基团转化反应得到广泛多样的端基功能化聚烯烃(Chain end functionalized polyolefin, Cef-PO)。Cef-PO 在聚烯烃改性和构筑复杂结构聚合物方面有着重要的应用。在烯烃 CCTP 反应过程中,链转移反应的类型和可控性等均与使用的催化剂结构、聚合温度和压力等条件密切相关。因此,要得到预期结构的 Cef-PO,必须对上述条件精确调控。我们研究团队在 CCTP 制备 Cef-PO 方面做过深入研究,并取得了一些可喜的成果^[28]。

根据外加链转移剂的数量,通过 CCTP 反应制备 Cef-PO 大致可以分为三种类型^[29]:不外加链转移剂的端双键聚烯烃的制备及功能化;外加一种链转移剂的原位制备 Cef-PO;外加两种链转移剂的连续链转移过程。我们研究团队以亚胺铁为催化剂,高活性、高选择性地制备出了乙烯基封端聚乙烯(v-PE),并经油剂提取分级处理,得到了低相对分子质量,窄相对分子质量分布的 v-PE^[30]。进一步利用环氧基团开环和巯基-烯烃点击化学反应,制备出羟基、卤素、叠氮、氨基、磺酸基、羧酸、三甲基硅烷及受阻酚基团封端的聚乙烯。此外,环氧基团封端聚乙烯在碱性条件下经聚乙二醇单甲醚处理,可以直接得到聚乙烯-聚乙二醇嵌段聚合物。研究表明,该嵌段共聚物具有良好的亲水性和亲油性,而所采用的反应具有温和、易操作及选择性高等特点。多种多样的功能基团赋予聚乙烯反应性,在构建复杂拓扑结构(如星型、梳型、嵌段等)^[31、32]、制备新型聚烯烃功能助剂^[33]、改善与纳米材料相容性^[34]等方面,为高性能聚烯烃开发打下良好基础。

4.2 齐格勒-纳塔催化剂体系中新型内、外给电子体的研发

我们已在 20 世纪 80 年代末和 90 年代初实现了齐格勒-纳塔催化剂的工业化,但是由于科学技术在不断发展,我们研究团队一直没有停止对齐格勒-纳塔催化剂的改进工作,尤其是重点抓住了关键技术,即齐格勒-纳塔催化剂体系中新型内、外给电子体的研发^[35]。

4.2.1 新型内给电子体 近年来,齐格勒-纳塔催化剂制备工艺改进不多,但是在制备催化剂的同时加入的内给电子体的创新不少,一些非邻苯二甲酸酯类化合物的出现,使催化剂的活性更高(如二醚类内给电子体)^[36],所得聚合物的相对分子质量分布更宽(如琥珀酸酯类的内给电子体)^[37]。

我们研究团队基于上述研究背景,设计合成了一系列新型结构的二醚类、二酯类、琥珀酸酯类、水杨酸酯类等化合物,制备出了催化性能及聚合物等规度可调的新的负载型烯烃聚合催化剂,通过调节给电子体结构达到控制催化剂性能和聚合物结构性能的目的。合成的四类新型结构二醚化合物分别为:双取

代丙二醚、1,3-环状丙二醚、2,2'-环状芳香丙二醚和芳杂环二醚^[38, 39]。将这四类新型结构二醚化合物作为内给电子体合成的烯炔聚合催化剂,从空间效应和电子效应上研究了给电子体化合物结构对催化性能的影响。我们发现:2 位碳原子的取代基位阻较大或 2 位碳原子以 sp^3 杂化成环有利于合成高效催化剂;而 1,3 位碳原子的取代基和醚氧原子的取代基较小时,有利于醚氧原子的配位和合成高效催化剂。该类催化剂的活性是二酯类催化剂活性的 2~4 倍,在未加外给电子体的情况下,聚丙烯的等规度达到 95% 以上,且等规度在一定范围内可调。通过实验得到的聚合动力学数据还表明,二醚类催化剂是长寿催化剂,有利于聚合工艺的控制。我们在研究中还提出了该催化剂的活性中心模型和链增长模型,以烷基铝为助催化剂进行丙烯聚合,主要形成两种活性中心:等规活性中心和间规活性中心,聚合反应受链增长控制。

通过研究二酯类内给电子体结构中的环体积大小、取代基大小等影响因素,发现以环己二甲酸二异丁酯、二异丙基马来酸二酯化合物、环戊烷二酸二酯^[40, 41]为内给电子体的催化剂性能优异,可替代工业上以邻苯二甲酸二酯为内给电子体的催化剂。还设计并合成了 9,10-二氢蒎-9,10- α, β -烷基琥珀酸酯^[42],以此类化合物作为 $MgCl_2/TiCl_4$ 型齐格勒-纳塔催化剂的内给电子体。所得催化剂进行丙烯聚合时,具有高的立构选择性和高的催化活性。另外,以环保型的水杨酸作为原料,设计合成了甲氧基苯甲酸酯和酰基水杨酸酯化合物^[43],该水杨酸酯类化合物作为内给电子体的催化剂表现出较高催化活性,可制备较宽分子量分布的聚丙烯。

4.2.2 新型外给电子体 在烯炔的配位聚合中,为了提高聚丙烯的等规度,在聚合反应时往往要加入另一种给电子体,这就是通称的外给电子体。内、外给电子体要匹配使用,例如,以邻苯二甲酸二酯为内给电子体的催化剂必须配以硅烷类外给电子体(如二烷基二甲氧基硅烷),才能产生最好的效果。

多年来,我们研究团队对齐格勒-纳塔催化剂使用的外给电子体作了深入的研究。早在 1994 年,我们就结合自己的研究工作总结了外给电子体对丙烯聚合高效载体催化剂体系的调变作用^[44],为后来研发新型外给电子体打下了基础。我们合成了几种新型的含 N 原子的氨基硅烷类化合物^[45, 46],它们分别是双吡啶二甲氧基硅烷(Donor-Py)、双吗啉二甲氧基硅烷(Donor-Pm)、双 1-甲基哌嗪二甲氧基硅烷(Donor-Pz)和双异丙基哌嗪二甲氧基硅烷(Donor-Pi)等。将这些化合物作为丙烯聚合用的外给电子体,与工业上常用的外给电子体环己基甲基二甲氧基硅烷(Donor-C)相比,含 N 原子的氨基硅烷类化合物对催化剂的活性、聚合物等规度、相对分子量分布、氢调敏感性和聚合物等规序列长度及分布都产生了良好影响。

我们研究团队的另一显著成果是利用外给电子体的复配技术制备了高性能聚丙烯树脂^[47, 48]。与中国石化北京燕山分公司合作,利用我们研发的复配外给电子体,开发了氢调法制备高熔融指数聚丙烯技术,生产出包括高流动均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物在内的系列聚丙烯专用料产品,熔融指数为 20~120g/(10min),可用于汽车、家居和食品卫生等领域。为此,我们与燕山石化一起获得北京市科技进步二等奖。

虽然不同的研究人员对外给电子体与催化剂活性中心的作用有着不同的观点,但总体来说,大家均认为,在齐格勒-纳塔催化剂体系中存在多种活性中心,如无规活性中心和等规活性中心,其中,等规活性中心根据不同的等规度又分为低等规活性中心、中等规活性中心、次高等规活性中心及高等规活性中心等。在用于丙烯聚合时,烷氧基硅烷类外给电子体对催化剂活性中心的影响概括起来就是毒化无规活性中心、活化等规活性中心、促进无规活性中心向等规活性中心转变。我们研究团队用密度泛函理论研究了聚烯炔催化剂的取代基电子效应与催化剂活性的关系^[49],支持了上述观点。还利用 SSA 技术详细研究了外给电子体 Donor-C 含量的变化对聚丙烯分子链中各等规组分长度及其分布的影响^[50]。实验结果表明,当不添加 Donor-C 时,制备的聚丙烯经 SSA 热分级后高等规组分的含量相对较低,而低等规组分的含量相对较高,等规序列长度的分布较窄;随着 Donor-C 含量的增加,制备的聚丙烯的等规度逐渐增大,经过 SSA 热分级后,聚丙烯分子链中的高等规组分含量也随 Si/Ti 摩尔比的增加而增加,聚丙烯的等

规序列长度分布也逐渐变宽。

4.3 烯烃的共聚合反应

烯烃的均聚物是由一种单体聚合而成。均聚物的结构决定了它在性能上存在缺陷,从而限制了其应用。就如目前市场上广泛应用的等规聚丙烯而言,它的玻璃化转化温度在 0°C 左右,导致它低温脆性大,抗冲性能差,透明性也不佳。通过加入共聚单体,由烯烃的共聚合反应制备的烯烃共聚物就能大大改善聚烯烃树脂的性能。我们研究团队早在20世纪90年代就开始了烯烃的共聚合反应研究^[51, 52]。在新世纪的这二十年里,我们在烯烃的共聚合反应方面做了很多工作,包括不同聚合催化剂,不同的共聚单体,以及不同的聚合反应方法,都取得了良好的成绩^[53~60]。

4.3.1 共聚催化剂 齐格勒-纳塔催化剂是最常用的烯烃共聚催化剂^[1]。聚合的同时加入两种或两种以上的单体,可以实现齐格勒-纳塔催化剂的共聚合反应,生成无规共聚物。影响齐格勒-纳塔催化剂共聚合的因素很多,例如具有不同动力学参数,不同衰减曲线的多种活性中心的存在,以及聚合体系中单体扩散问题也必须予以考虑。

使用齐格勒-纳塔催化剂通过嵌段共聚可以得到高抗冲的“嵌段共聚物”。在此,将“嵌段共聚物”打上引号,是因为齐格勒-纳塔催化剂很难合成得到真正的嵌段共聚物,所以应该选用更合适的术语来描述这些产品,比如多相共聚物,或是抗冲击共聚物等。

茂金属催化剂更适合烯烃的共聚合反应。齐格勒-纳塔催化剂和茂金属催化剂在共聚合反应上最明显的不同在于产物中的共单体分布,这与茂金属催化剂的单中心性质有关。例如最简单的的乙丙共聚物,茂金属催化剂可使乙烯共单体在聚丙烯中均匀分布。虽然单体的竞争率不同,但它们的乘积处于 $0.1\sim 3$ 之间。若值小于1表明易形成交替产物(共单体单元被隔开),若大于1则倾向于形成嵌段链结构,若等于1则完全任意分布。对于大部分全同立构茂金属催化剂,反应竞聚率通常处于 $0.5\sim 2$ 之间,表明共单体很好地任意性分布。

特别要指出的是非茂金属催化剂对于烯烃与极性单体共聚合的作用。有关内容前面已有叙述,在此不再重复。

4.3.2 共聚单体 线性 α -烯烃,尤其是1-己烯和1-辛烯,是合成线性低密度聚乙烯的重要共聚单体,过去主要靠进口,因此这也促进了我们研究团队对此研究领域的关注。我们研究了铬系乙烯齐聚催化剂^[61, 62]和非茂后过渡金属催化剂^[63, 64]的乙烯聚合特性。

铬系催化剂在齐聚和聚合方面的性能都非常好。我们制备了一种用固体石蜡包裹的铬系催化剂作为乙烯齐聚催化剂^[62]。实验结果表明,用石蜡包裹有以下优点:首先是用这种新催化剂体系得到的 α -烯烃的选择性不低于未包裹的体系;其次,固体石蜡针对水和空气中的氧等有害物质对催化剂提供保护作用。这样,就能很好地控制催化剂中铬的价态,因为 Cr^{3+} 有利于生成乙烯, Cr^{6+} 有利于生成长链 α -烯烃。这对工业上的实际应用是非常有利的。

新型高活性后过渡金属乙烯齐聚催化剂能够高选择性地制备线性 α -烯烃。邻位被Cl取代以及对位或间位是甲基的2,6-双亚胺吡啶配体的铁络合物是齐聚活性最高的,芳环邻位上不同取代基引起的中心金属的正电荷和立体位阻是影响络合物活性的主要因素^[65],而其中立体位阻是影响齐聚物碳数分布的最重要因素之一。

5 初心永不忘,传统多发扬

五十年来,我们这个研究团队的负责人已经几代更替,但是,团队成员踏踏实实为人民服务,科研与生产实践相结合的初心永不变。早期的团队负责人肖士镜、谢光华研究员由于年龄到点先后退下来后,我是承前启后的第三位负责人。我赶上了改革开放的好时代,在这个岗位上既继承了前辈的踏实作风,又发扬了新时代的创新特色。今天,我的学生们正在努力把聚烯烃研究团队的优良传统发扬光大,科学

研究与生产实践相结合的路子越走越宽广。

5.1 坚持一个信念

我在聚烯烃研究领域坚持工作了五十年,一步一个脚印走过来,心里永远怀着一个信念:人民培养我成为了一个有专业知识的人,我要拿自己的知识全心全意地为人民服务,为国家作出应有的贡献。这一信念成为指导我行动的准则。在实现聚烯烃高效催化剂国产化的过程中,不管是在严炎的夏天还是严寒的冬天,我几乎跑遍了全国所有的聚丙烯生产厂,南到广州石化公司,北到大庆石化公司,东到镇海石化公司,西到独山子石化公司。认真给工厂的领导和技术人员讲课,把我们制备的催化剂分析、考评结果与国外催化剂的分析考评结果相比较,以真诚打动他们。他们都开始使用我们的CS催化剂,结果是催化剂国产化大大地节约了生产成本,实现了经济效益和社会效益双丰收。

5.2 师生教学相长

要做好科研工作,人才是关键,事业要一代接一代传承下去,才能发扬光大。我十分重视人才培养,先后培养了三十多位从事聚烯烃研究的博士生和硕士生。现在,他们有的已经成为技术骨干和学术带头人,有的是著名大学的教授,有的是研究院和大学学院的主要领导人。他们在我们研究团队学习和工作期间,我们既是师生,又是朋友,师生教学相长。我认为,基础研究是实现成果转化的根基,没有扎实的基础研究成果,就像大树没有了根,流水没有了源,是没有生命力的。我与学生们一起先后完成了两项有关新一代聚烯烃催化剂研究的国家自然科学基金重点项目,取得了良好的成绩,学生们也因此打下了从事基础研究的深厚功底。我对学生要求很严,但对自己要求更严。我总认为身教重于言教。我不但教学生如何做事、做学问,而且教学生如何做人,做一个堂堂正正的科学工作者。即使他们毕业后从我们研究团队离开了,我也是对他们非常关心,指导他们如何申请项目,如何做好学术骨干和带头人等。我是真正要把学生扶上马再送一程,直到他们跃马扬鞭快速前进才放心。



2000年作为博士生导师代表参加中科院研究生院博士学位授予仪式

5.3 不断创新,不断转化,不断发展

21世纪这二十年,由我负责我们的研究团队到传承给我的学生负责,我们不断创新,不断转化,事业也不断发展。

5.3.1 高性能聚烯烃的制备 我们研究团队在这新世纪的二十年中,在基于配位聚合的聚烯烃材料化学领域开展了系统的研究探索^[66],发展了利用功能分子和纳米粒子主动干预烯烃聚合的化学策略,通过功能分子和纳米粒子对聚合反应施行主动干预,在聚合物链中引入新结构,或在聚合物聚集体中引入新组分,在保持催化聚合的高效率的同时,使聚合物获得普通烯烃聚合物不具备的新性能,实现聚烯烃高性能化。



2020 年我们现在的研究团队在化学所礼堂前的合影

1. 功能分子主动干预烯烃聚合

聚烯烃是典型的化学惰性高分子,改变其化学惰性是扩展其性能区间的关键。我们研究团队采用了很多共单体型和链转移剂型功能分子对烯烃聚合实施干预,即在保持高催化聚合反应效率的基础上将功能分子嵌入聚烯烃大分子链,使惰性的聚烯烃获得化学反应性^[67~78]。

2. 纳米粒子主动干预烯烃聚合

纳米技术为 21 世纪的新科学技术,在聚烯烃材料中,纳米复合已成为聚烯烃高性能化的重要途径。通过调变纳米粒子的化学和物理性质,纳米复合可在力学性质、加工性质和耐热性质等诸多方面深度改性聚烯烃。我们研究团队发展了纳米负载催化剂方法,将纳米粒子以催化剂载体的形式参与烯烃聚合,同步实现对纳米粒子分散形态、聚合物分子结构与颗粒形态的控制,为纳米粒子主动干预烯烃聚合策略的实施打下了基础^[79~86]。以不同种类的粘土碳纳米管和氧化石墨等为纳米粒子,利用纳米粒子主动干预烯烃聚合,实现了聚烯烃在多个性能方面的突破。同样,将表面活性剂引入到 $MgCl_2$ 载体制备中^[87, 88],可以制备出纳米尺寸的 $MgCl_2$ 载体粒子(60nm)和催化剂(80nm),生成的 PP 粒子只有 500nm,可以用于 3D 打印等特殊用途。

3. 功能分子引入抗冲共聚聚丙烯(*hi*PP)的制备

我们研究团队基于功能分子主动调控烯烃配位聚合策略,在 *hi*PP 聚合过程中的乙丙共聚阶段引入功能分子 1,9-癸二烯,使所生成的 EPR 发生同步支化/交联,从而有效降低多相共聚体系中乙丙共聚物 EPR 的蠕变能力,有望解决高抗冲聚丙烯(*hi*PP)的 EPR 含量限制和分散形态控制等难题^[77, 87]。

近年来,又发展了系列新型功能化 α, ω -双烯烃^[89~95],在聚烯烃分子链结构的调控方面,显著优于 1,9-癸二烯。通过更加高效的同步支化/交联反应调控聚烯烃分子结构,可获得高熔体强度、高橡胶含量和橡胶相形态可控的系列聚烯烃树脂,显著改善聚烯烃树脂的加工性能和力学性能,有望在聚烯烃高性能化、功能化、差异化以及高端化等方面提供新的途径。例如,选用硅氧烷功能化的 α, ω -双烯烃分子,利用其与催化活性中心之间的“电子拉拽效应”,合成了长链支化聚丙烯。氯硅烷功能化的 α, ω -双烯烃或 ω -烯烃在不影响催化剂活性和立构选择性的前提下,进一步地更加高效地参与调控聚烯烃分子链结构。氯硅烷功能化烯烃单体参与烯烃共聚反应,聚合完成后 Si—Cl 基团向 Si—O—Si 的高效转化,使聚烯烃的支化/交联效率大幅提升。在聚烯烃的长链支化结构生成以及多相共聚物中乙丙橡胶含量提高和相形态控制等方面,该系列功能分子均显示出用量少、反应高效、分子结构调控能力强以及不影响催化活性

等特点。

上述研究成果已经在中石化和中石油的相关企业得到转化,成功地进行了工业试验。

5.3.2 与企业的技术进步相结合 我们研究团队自 20 世纪 90 年代开始研究聚烯烃的茂金属催化剂和非茂金属催化剂以来,取得了不少的基础研究成果。为了及时实现成果转化,我们与生产企业一起共同申请了两个国家 863 攻关项目:

(1)用茂金属催化剂和非茂后过渡金属催化剂组成双功能催化体系实施乙烯原位共聚,制备出了性能优良的多支聚乙烯新产品^[14]。

(2)将齐格勒-纳塔/茂金属复合催化剂用于功能分子主动干预烯烃聚合策略,包括普通聚合与多相共聚,以提高功能分子调控效率,制备出了高性能聚烯烃新材料^[96, 97 69, 70]。

我们研究团队在多年茂金属化合物结构性能关系研究的基础上,设计了新型结构的茂金属化合物^[98, 99],并与燕山石化合作,历时 6 年,从实验室小试到企业工业化试验,终于在 2018 年在连续法工艺上成功生产出高等规度茂金属聚丙烯,实现了国内茂金属聚丙烯工业生产技术的突破。2020 年初,基于茂金属催化剂的特点,开发出氢调法熔喷聚丙烯专用料,并大规模投放市场,有力地支撑了口罩用熔喷布原料的供应。这是经济和社会效益双丰收的事,因此,我们研究团队受到了国家的表彰。

五十年来,几代人的努力,通过基础创新,成果转化,求得事业发展。随着研究工作的进展,我们研究团队也不断发展壮大,团队的良好作风得到传承并发扬光大。看到学生们带着这个研究团队不断进步,我感到非常欣慰,因此愉快地写下这篇“我从事聚烯烃研究五十年”作个纪念。

参考文献:

- [1] Nello Pasquini. 聚丙烯手册(原著第二版). 胡友良, 等译.(原著第二版),北京:化学工业出版社, 2008, 12~87.
- [2] Solvay & CIE. German Patent 2213086. 1972; Solvay & CIE. U. S. Patent 3769233. 1973.
- [3] Montedison. European Patent 45977. 1982.
- [4] 周倩, 秦亚伟, 李化毅, 张辽云, 董金勇. 高分子通报, 2016, (9): 126~139.
- [5] Hu Y L, Chien, J C W. J Polym Sci A-Polym Chem, 1988, 26(8): 2003~2018.
- [6] Scheirs J, Kaminsky W. Metallocene-Based Polyolefins. Preparation, Properties and Technology. New York, Wiley: 1999.
- [7] Chien J C W, He D W. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1991, 29(11): 1585~1593.
- [8] Peng K Q, Xiao S J, Guo J H, Qian C T. Makromol Chem-Rapid Commun, 1993, 14(10): 633~636.
- [9] Liang B, Li Y, Xie G H. Macromol Rapid Commun, 1996, 17(3): 193~195.
- [10] 张雷, 陈金晖, 胡友良. 化学通报, 1998, (10): 3~5.
- [11] Hong H, Yan W D, Zhang M G, Zhou N, He D W, Hu Y L. Chin Chem Lett, 2000, 11(8): 745~746.
- [12] Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. Chem Rev, 2000, 100 (4): 1169~1203.
- [13] Gibson V C, Spitzmesser S K. Chem Rev, 2003, 103 (1): 283~315.
- [14] 柳忠阳, 王军, 徐德民, 郭存悦, 贺大为, 胡友良. 科学通报, 2001, (15): 1264~1267.
- [15] Liu Z Y, Xu D M, Guo C Y, Wang J, He D W, Hu Y L. Chin Sci Bull, 2001, 46(24): 2051~2054.
- [16] Zhang Z C, Cui N N, Lu Y Y, Ke Y C, Hu Y L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43(5): 984~993.
- [17] Chen S T, Guo C Y, Liu L, Xu H, Dong J X, Hu Y L. Polymer, 2005, 46 (24): 11093~11098.
- [18] Zhang M G, Xu H, Guo C Y, Ma Z, Dong, J X, Ke Y C, Hu Y L. Polymer Int, 2005, 54 (2): 274~278.
- [19] 阎卫东, 洪瀚, 周鼎, 宓霞, 谢光华, 胡友良. 高分子学报, 2000(3): 358~360.
- [20] 胡友良, 张志成, 郭存悦, 陈高涛, 李化毅. 中国, CN 03110318. 9. 2003.
- [21] 胡友良, 乔金梁, 吕立新, 聚烯烃功能化及改性—科学与技术. 北京:化学工业出版社: 2006, p 1.
- [22] 周鼎, 马志, 胡友良. 化学通报, 2002, (8): 527~533.
- [23] Zhang X F, Chen S T, Li H Y, Zhang Z C, Lu Y Y, Wu C H, Hu Y L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45 (1): 59~68.
- [24] 黄河, 张辽云, 李化毅, 胡友良. 催化学报, 2010, 31 (8): 1077~1082.
- [25] Li H Y, Chen S T, Zhang X F, Cui N N, Zhang Z C, Lu Y Y, Hu Y L. React Funct Polym, 2005, 65(3): 285~292.
- [26] Li J G, Li H Y, Wu C H, Ke Y C, Wang D, Li Q, Zhang L Y, Hu Y L. Eur Polym J, 2009, 45 (9): 2619~2628.

- [27] Li Q, Zhang Y J, Li H Y, H Y L. *Polyolefin J* 2018, 5(1): 85~95.
- [28] 张勇杰, 李化毅, 董金勇, 胡友良. *化学进展*, 2014, 26 (1): 110~124.
- [29] Dong J Y, Hu Y L. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1/2): 47~65.
- [30] Zhang Y J, Li H Y, Dong J Y, Hu Y L. *Polym Chem*, 2014, 5 (1): 105~115.
- [31] Zhang Y J, Li H Y, Xu Z, Bu W, Liu C, Dong J Y, Hu Y L. *Polym Chem*, 2014, 5 (13): 3963~3967.
- [32] Peng Z C, Yi, D, Xue Z, Li H Y, Li Q, Hu Y L. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218(16): 1700143.
- [33] Zhang Y, Li H Y, Luo Z, Li M R, Liu T F, Liu W W, Li Q, Hu Y L. *Macromol Chem Phys*, 2020, 221, (7): 1900540.
- [34] Peng Z C, Li Q, Li H Y, Hu Y L. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56 (20): 5892~5898.
- [35] 胡友良, 常贺飞, 李化毅, 张辽云. *石油化工*, 2013, 42 (11): 1189~1196.
- [36] Himont Incorporated. USA, US4971937, 1990.
- [37] Montell Technology Company. Netherlands, WO 00/63261, 2000.
- [38] Xu D M, Liu Z Y, Zhao J, Han S M, Hu Y L. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21 (15): 1046~1049.
- [39] Cui N N, Ke Y C, Li H Y, Zhang Z C, Guo C Y, Lv Z X, Hu Y L. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(4): 1399~1404.
- [40] 杨渊, 姚军燕, 党小飞, 李化毅, 胡友良. *高分子学报* 2013, (4): 511~517.
- [41] Dang X F, Li Q, Li H Y, Yang Y, Zhang L Y, Hu Y L. *J Polym Res*, 2014, 21 (12): 619.
- [42] Wen X J, Ji M, Yi Q F, Niu H, Dong J Y. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118(3): 1853~1858.
- [43] Zhou Q, Wang A L, Li H Y, Luo Z, Zheng T, Zhang L Y, Hu Y L. *Rsc Advances*, 2016, 6 (79): 75023~75031.
- [44] 李明和, 胡友良. *石油化工*, 1994, (1): 54~63.
- [45] 李化毅, 常贺飞, 张辽云, 胡友良. 中国, CN 102977133A, 2012.
- [46] Chang H F, Li H Y, Zheng T, Zhang L Y, Yuan W, Li L, Huang H, Hu Y L. *J Polym Res*, 2013, 20(8): 207.
- [47] 李化毅, 黄河, 李倩, 胡友良. 中国, CN 102225975A, 2011.
- [48] Chang H F, Ren S T, Dang X F, Zhang L Y, Li H Y, Hu Y L. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129 (3): 1026~1035.
- [49] 李化毅, 张辽云, 胡友良. *催化学报*, 2010, 31(9): 1127~1131.
- [50] Chang H F, Zhang Y, Ren S T, Dang X F, Zhang L Y, Li H Y, Hu Y L. *Polym Chem*, 2012, 3 (10): 2909~2919.
- [51] Wen Y F, Han S M, Hu Y L. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196 (10): 3369~3378.
- [52] 文煜峰, 韩世敏, 胡友良. *高分子学报*, 1996, (1): 65~71.
- [53] Zhang L Y, Fan G Q, Guo C Y, Dong J Y, Hu Y L, Huang M B. *Polym Int*, 2006, 55 (6): 675~680.
- [54] Lu Z X, Zhang Z C, Li Y, Wu, C H, Hu Y L. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(6): 2898~2903.
- [55] Mi X, Ma Z, Wang L Y, Ke Y C, Hu Y L. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204 (5/6): 868~876.
- [56] Zou J F, Cao C G, Dong J Y, Hu Y L, Chung T C, *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25 (20): 1797~1804.
- [57] Guo C Y, Ma Z, Zhang M G, He A H, Ke Y C, Hu Y L. *Chin Sci Bull*, 2002, 47(15): 1267~1270.
- [58] 李泽, 邹军锋, 吕英莹, 柯毓才, 周鼎, 胡友良. *科学通报*, 2003, (5): 425~428.
- [59] Wu C H, Li H Y, Feng Y, Hu Y L. *Polym Int*, 2007, 56 (6): 711~717.
- [60] Lu Y Y, Hu Y L, Chung T C M. *Polymer*, 2005, 46 (23): 10585~10591.
- [61] 刘元霞, 方义群, 宋炬伟, 李伟, 胡友良. *高分子通报*, 2002, (2): 29~37.
- [62] Fang Y Q, Liu Y X, Ke Y C, Guo C Y, Zhu N, Mi X, Ma Z, Hu Y L. *Appl Catal A*, 2002, 235 (1/2): 33~38.
- [63] 姜涛, 闫卫东, 王航, 刘彬彬, 徐文清, 马建江, 胡友良. *高分子学报* 2002, (3): 293~296.
- [64] Ma Z, Wang H, Qiu J M, Xu D M, Hu Y L. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(15): 1280~1283.
- [65] Zhang Z C, Chen S T, Zhang X F, Li H Y, Ke Y C, Lu Y Y, Hu Y L. *J Mol Catal A: Chem* 2005, 230(1/2): 1~8.
- [66] 董金勇. *石油化工*, 2017, 46 (6): 660~670
- [67] Fan G Q, Dong J Y, Wang Z G, Chung T C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44(1): 539~548.
- [68] Yi Q F, Fan G Q, Wen X J, Dong J Y.; Han C C. *Macromol React Eng*, 2009, 3(2/3): 91~100.
- [69] Zhang C H, Niu H, Dong J Y. *Appl Organ Chem*, 2011, 25(8): 632~637.
- [70] Dong C, Wang N, Qin Y W, Niu H, Dong J Y. *Macromol Chem Phys*, 2014, 215(18): 1776~1784.
- [71] Liu J G, Dong J Y, Cui N N, Hu Y L. *Macromolecules* 2004, 37(17): 6275~6282.
- [72] Niu H, Dong J Y. *Polymer*, 2007, 48(6): 1533~1540.
- [73] Yi Q F, Wen X J, Dong J Y, Han C C. *Macromol React Eng*, 2007, 1(3): 307~312.
- [74] Cao C G, Zou J F, Dong J Y, Hu Y L, Chung T C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43(2): 429~437.
- [75] Huang H H, Niu H, Dong J Y. *Macromolecules* 2010, 43 (20): 8331~8335.
- [76] Wang H Y, Guo C Y, Dong J Y. *Catal Commun*, 2008, 10(1): 61~67.

- [77] 马琳,董金勇. 石油化工, 2016, 45 (2): 143~148.
- [78] Lin W T, Niu H, Chung T C M, Dong J Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48(16): 3534~3541.
- [79] 秦亚伟, 黄英娟, 董金勇. 科学通报, 2008, (22): 2710~2715.
- [80] Yang K F, Huang Y J, Dong J Y. *Polymer*, 2007, 48(21): 6254~6261.
- [81] Huang Y J, Yang K F, Dong J Y. *Polymer*, 2007, 48, (14): 4005~4014.
- [82] He A H, Hu H Q, Huang Y J, Dong J Y, Han C C. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(24): 2008~2013.
- [83] Wang N, Qin Y W, Huang Y J, Niu H, Dong J Y, Wang Y. *Appl Catal A*, 2012, 435, 107~114.
- [84] Huang Y J, Qin Y W, Wang N, Zhou Y, Niu H, Dong J Y, Hu J, Wang Y. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213(7): 720~728.
- [85] Qin YW, Wang N, Zhou Y, Huang Y J, Niu H, Dong J Y. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(14): 1052~1059.
- [86] Zhao S M, Chen F H, Huang Y J, Dong J Y, Han C C. *Polymer*, 2014, 55 (16): 4125~4135.
- [87] 董金勇, 师建军. 石油化工, 2015, 44, (11): 1302~1306.
- [88] Luo Z, Zheng T, Li H Y, Zhou Q, Wang A L, Zhang L Y, Hu Y L. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(44): 11247~11250.
- [89] 董金勇, 秦亚伟. 中国, CN106565870B, 2015.
- [90] Yang T T, Qin Y W, Dong J Y. *Macromolecules* 2018, 51(22): 9234~9249.
- [91] 周杭生, 李康, 秦亚伟, 董金勇. 高分子学报, 2019, 50 (11): 1177~1186.
- [92] 张志箭, 王莉, 祖凤华, 洪柳婷, 秦亚伟, 董金勇. 高分子学报, 2020, 51(7): 744~753.
- [93] 尹学敏, 秦亚伟, 王莉, 义建军, 董金勇. 高分子学报, 2020, 51(6): 641~648.
- [94] 尹学敏, 秦亚伟, 张丽洋, 马帅, 董金勇. 高分子学报, 2020, 51, (4): 377~384.
- [95] 刘洋, 秦亚伟, 王莉, 义建军, 董金勇. 高分子学报, 2020, 51(9): 1050~1058.
- [96] 牛慧, 董诚, 董金勇. 石油化工, 2014, 43 (10): 1115~1122.
- [97] Dong C, Niu H, Dong J Y. *Appl Catal A: General*, 2014, 484, 142~147.
- [98] 李化毅, 赵唤群, 胡友良, 张宇, 李倩, 杜建强, 蒋洁. 中国, CN 111116789A, 2018.
- [99] 李化毅, 成卫成, 胡友良, 李国, 李倩, 杜建强, 蒋洁. 中国, CN 111116678A, 2018.