

Ziegler-Natta 催化剂的载体技术研究进展

周 倩^{1,2}, 秦亚伟¹, 李化毅¹, 张辽云^{2*}, 董金勇^{1,2*}

(1. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 工程塑料重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049)

摘要:作为 Ziegler-Natta 催化剂的重要组成部分, 载体对催化剂的性能调控和聚合物形态控制以及结构与性能等都有重要影响, 载体技术的发展对 Ziegler-Natta 催化剂的技术进步以及聚烯烃的高性能化起到有力的推动作用。本文对近年来 Ziegler-Natta 催化剂载体技术的进展进行了总结, 包括醇镁载体体系、 MgCl_2 /无机盐掺杂复合载体体系、 MgCl_2 杂化复合载体体系和纳米粒子负载体系等, 并对本课题组在此领域的相关工作亦进行了简要介绍。

关键词:Ziegler-Natta 催化剂; 聚烯烃; 载体技术; 进展

引言

烯烃聚合催化剂的每一次革新, 都推动着聚烯烃产业的快速发展。自 Ziegler 和 Natta 发现烯烃聚合催化剂以来, 催化剂的结构、组成以及形态控制等方面的突破对催化活性的提高和聚合物性能的提升产生了重大影响。结合聚合工艺的创新, 聚烯烃树脂的性能更加丰富, 应用领域也被不断拓宽, 在工业、农业、医药、建筑、汽车以及日常生活等领域得以广泛应用。在不断增加的需求带动下, 近年来聚烯烃树脂的产能一直保持高速增长。截至 2014 年, 全球聚烯烃树脂的产能达到了 1.7 亿吨, 其中, 聚乙烯树脂达到 1.02 亿吨, 聚丙烯树脂达到了 0.69 亿吨。亚洲地区对聚烯烃树脂的旺盛需求, 是拉动全球聚烯烃树脂消费增长的重要因素之一。2014 年我国聚烯烃表观消费量约 4050 万吨, 产能达 3375 万吨, 产量达 2685 万吨。在未来几年内, 聚烯烃树脂仍将保持高增长的态势。

具有优异综合性能的聚烯烃树脂尽管已被各个领域所接受, 但为了满足更高的性能要求以及拓展新的应用领域, 开发高性能或功能型树脂成为聚烯烃领域的重要发展方向。毫无疑问, 烯烃聚合催化剂的研究, 是获得高性能或功能型聚烯烃树脂的主要途径之一。通过烯烃聚合催化剂的改进或创新, 以获得性能更丰富、更高性能或功能型的聚烯烃树脂, 是学术研究和工业生产领域共同的努力方向。

目前, 以 MgCl_2 为载体的传统 Ziegler-Natta 催化剂是聚烯烃工业的主要催化剂, 尤其对聚丙烯而言。通过对 Ziegler-Natta 催化剂的改性研究, 实现聚烯烃树脂性能的提升, 是科研工作者的努力方向。Ziegler-Natta 催化剂通常由三部分组成: (1) 主催化剂, 包括载体、内给电子体、过渡金属化合物 TiCl_4 ; (2) 助催化剂, 主要为烷基铝; (3) 外给电子体。关于内、外给电子体的种类和性能的研究进展近年来有多篇综述^[1~14]。

载体的性质对 Ziegler-Natta 催化剂活性、立体定向性、聚合物粒子形态控制能力以及聚合物结构与性能等方面都有重要影响。对载体的选择一般有以下要求: (1) 表观形态(形状、颗粒大小及其分布)好(聚合物形态和催化剂形态具有相似性, 即存在所谓的“复制”现象。载体形态又对催化剂形态起着决定作用, 通过控制载体的形态以控制催化剂形态, 从而达到控制聚合物形态的要求); (2) 具有多孔结构和高

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.011

收稿: 2016-06-12; 修回: 2016-07-18;

基金项目: 中国科学院分子科学科教融合创新项目, 国家自然科学基金项目(NO. 51073170);

作者简介: 周倩(1989—), 女, 中国科学院大学博士研究生, 主要从事聚烯烃催化剂方面的研究工作;

* 通讯联系人: 张辽云, E-mail: zhangly@ucas.ac.cn; 董金勇, E-mail: jydong@iccas.ac.cn.

比表面积;(3)化学惰性,但含有负载活性组分的活性基团;(4)具有适当的机械强度和耐磨强度^[15]。

本文主要介绍近年来国内外 Ziegler-Natta 催化剂载体技术的研究进展,综述醇镁载体体系、 MgCl_2 /无机盐掺杂复合载体体系、 MgCl_2 杂化复合载体和纳米粒子负载体系等四大载体体系的发展。

1 醇镁载体体系

MgCl_2 能作为较理想的载体是由其自身的结构特点所决定的。首先, MgCl_2 具有与 TiCl_3 相似的层状晶体结构(如图 1 所示)^[16],并且 Mg^{2+} 的离子半径(0.065nm)和 Ti^{4+} 的离子半径(0.068nm)很接近, Ti^{4+} 较易嵌入 MgCl_2 晶格,在载体表面形成稳定的复合物 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$;其次, MgCl_2 的电子效应有这样一些特点^[17]: MgCl_2 的电负性(6.0)比 TiCl_3 电负性(10.5)低。一般认为,具有比 Ti^{3+} 电负性小的金属氯化物载体对提高烯烃聚合速率有利。活性组分 TiCl_4 通过氯桥与载体 MgCl_2 结合,电负性较低的 MgCl_2 通过 $\text{Mg}-\text{Cl}-\text{Ti}$ 的推电子效应,使活性中心 Ti 的电子密度增加(如图 2 所示)。由于电子反馈稳定,烯烃单体的配位,加速单体向 $\text{Ti}-\text{C}$ 键的插入,使链增长速率常数 K_p 值增加。

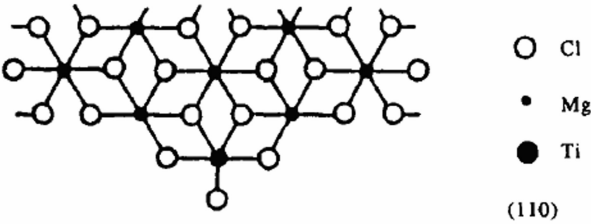


图 1 MgCl_2 和 TiCl_4 之间的相互作用^[16]
Figure 1 The interaction between MgCl_2 and TiCl_4 ^[16]

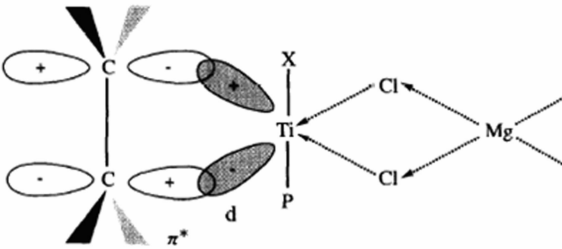


图 2 MgCl_2 的电子效应模型^[18]
Figure 2 The model of electronic effect of MgCl_2 ^[18]

1.1 醇镁载体体系的发展

1995 年 Bart^[19]运用控制湍流乳液法、重结晶和喷雾干燥制备了 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$,再用流化床脱醇的方法脱去 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 的部分乙醇分子,以得到含有不同乙醇分子数的 MgCl_2 加合物,经验证得到的 MgCl_2 加合物微颗粒的形态和硬度适合作为气相 Ziegler-Natta 催化剂的载体,带有乙醇的 MgCl_2 加合物通过热熔法消除加合物中的乙醇分子,可转化为活性烯烃聚合催化剂的载体。Forte 等^[20]借助元素分析和扫描电镜(SEM)研究了载体的制备条件对载体及催化剂的化学组成和形貌的影响,研究发现乙醇的含量会影响 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 加合物的沉淀。另外,他们发现 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 加合物的沉淀和脱醇是获得球形催化剂和球形聚合物的重要因素。

Choi 等^[21]在乙醇和 1-丙醇中(或其混合溶液中)分别溶解 MgCl_2 ,然后在正癸烷中重结晶,制备催化剂载体,得到了以 MgCl_2 为载体的新型 Ziegler-Natta 催化剂。利用制备的催化剂进行丙烯聚合,研究了醇对催化剂催化活性及聚丙烯等规度的影响。研究发现,由于催化剂中剩余醇的量的不同,导致 1-丙醇改性的催化剂比乙醇改性的催化剂具有更好的催化性能。当两种醇剩余的量相同时,1-丙醇的存在更有

利于提高聚丙烯的等规度,而乙醇的存在对提高催化剂的催化活性具有较大作用。2012 年 Thushara^[22]用共沸蒸馏法以 MgCl_2 和异丙醇为原料,制备了 $\text{MgCl}_2 \cdot 4((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH})(\text{MgiBOH})$ 加合物,将其作为烯烃聚合 Ziegler-Natta 催化剂载体的前驱体,采用广角 X 射线衍射、热分析、拉曼光谱和固体核磁研究了 MgiBOH 加合物及利用 MgiBOH 加合物制备的新型催化剂的结构和组成。MgiBOH 的拉曼光谱显示,在 712cm^{-1} 处的峰是 $\text{Mg}-\text{O}_6$ 的特征吸收峰,表明成功制备了 MgiBOH 加合物。广角 X 射线衍射图谱中 $2\theta=7.8^\circ$ ($d=11.223\text{\AA}$) 的衍射特征峰也表明了加合物层状结构的形成。另外,研究表明加合物中醇的改变会影响催化剂的表面积、孔径、孔容积和 Ti 的负载量,最终通过这些因素影响催化剂的活性。研究表明,由小体积的醇变成大体积的醇使活性 MgCl_2 的电子特性有所改变。相对于 Ti/MgEtOH 催化剂, Ti/MgiBOH 催化剂具有较低的聚合活性。导致 Ti/MgiBOH 催化活性低的原因有:(1)较低的表面积;(2)较低的孔体积和孔径;(3)缺少 Ti^{3+} 自由粒子。另外,研究表明改变醇种类会导致 MgCl_2 载体位阻效应和电子效应的改变。

Gnanakumar 等^[23]用苄醇制备了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{BzOH}$ 加合物(MBA)作为乙烯聚合催化剂的载体,并对 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{BzOH}$ 加合物及制备的 Ziegler-Natta 催化剂的结构和组成进行了分析。研究结果显示,由 Mg^{2+} 和苄醇上的六个 $-\text{OH}$ 的作用形成 MgO_6 八面体结构在拉曼光谱上 703cm^{-1} 处出峰。他们将用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{BzOH}$ 加合物制备的催化剂用于乙烯聚合,发现催化剂的催化活性较低,原因是由于 TiCl_4 和载体之间的作用过强导致。

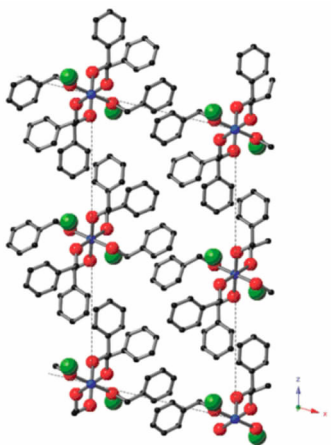


图3 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{BzOH}$ 分子加合物的晶体结构^[23],C、Mg、O 和 Cl 原子分别用灰色、蓝色、红色和绿色球形结构代表

Figure 3 The crystal structure of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{BzOH}$ adduct, the grey, blue, red and green ball represented C, Mg, O and Cl element.

Gnanakumar 等^[24]合成了一种新型单相分子加合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}(\text{MgCyOH})$ 。 ^{13}C -CPMAS 及单脉冲 MAS 谱图显示在 Mg^{2+} 周围存在两种磁性不同的环己醇分子。 MgCyOH 的拉曼图谱在 712cm^{-1} 处的峰显示环己醇分子在 Mg^{2+} 周围呈八面体结构。用 MgCyOH 作为载体的 Ziegler-Natta 催化剂具有高的表面积($\sim 236\text{m}^2/\text{g}$)。将催化剂分别和不同的助催化剂(Me_3Al 、 Et_3Al 和 $\text{iso-Bu}_3\text{Al}$)配合,改变乙烯压力和催化剂用量,所得到的催化剂活性均不同。这种现象表明在不同条件下,催化剂产生了性质不同的活性中心,以三异丁基铝为助催化剂得到的催化剂具有相对较高的活性。

Gnanakumar^[25]制备了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ 均相分子加合物作为一种烯烃聚合催化剂的载体。由此加合物制备的催化剂结构属于菱面分层结构,并观察到高度无序的 $\delta\text{-MgCl}_2$ 纳米结构,六个甲醇分子在 Mg^{2+} 周围处于磁等价的八面体环境中。高温核磁显示醇含量的改变会诱导催化剂结构的改变。活化后的催化剂具有大量的介孔及相当高的表面积。乙烯聚合反应显示催化剂的催化活性高达商用催化剂的 6 倍。

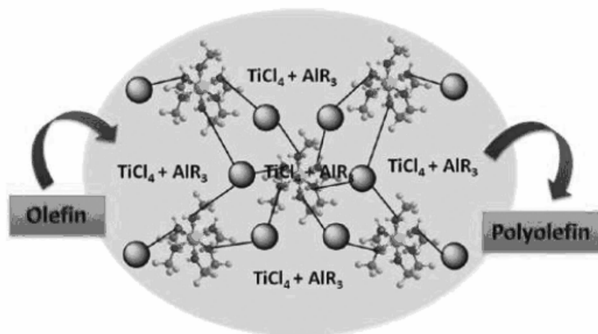


图4 以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ 为加合物的 Ziegler-Natta 催化剂在丙烯聚合中的作用^[25]

Figure 4 The effect of Ziegler-Natta catalyst prepared by $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ adduct on propylene polymerization^[25]

Dashti 等^[26]以 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 为原料制备 MgCl_2 载体 Ziegler-Natta 催化剂,并将其用于淤浆丙烯聚合的动力学和形态学研究。研究结果显示,在外加不同外给电子体的条件下,催化剂的动力学表现出相似的趋势。 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 基催化剂具有良好且持久的催化活性,聚合物能很好地保持催化剂的颗粒形态。他们推断是由于催化剂中 Ti 的均匀分布,使得 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 基催化剂显示了非常稳定的聚合活性及颗粒形态复制性。

1.2 乳液法改进醇镁载体的制备

Ling 等^[27]发现负载催化剂在聚合过程中破损会对聚合物颗粒形态造成严重的影响。减小载体的尺寸是降低在聚合过程中负载型催化剂破损的一种有效方法。他们发现,在载体制备过程加入聚环氧丙烷(PPG)可以使微球 MgCl_2 载体保持良好的形态,对比研究了 PPG 的加入量分别为 1%、3%、15%、35%、80% 时催化剂的形貌。结果显示,加入适量 PPG 可改善催化剂的形态,当加入量为 3% 时,改善效果较好,载体催化剂的活性为 $32.3\text{kgPP}/(\text{g cat} \cdot \text{h})$ 。不论形态改善如何,加入 PPG 的催化剂活性均低于未加 PPG 的催化剂。XRD 和 IR 结果显示,PPG 堵塞了载体的孔隙,干扰了载体与 TiCl_4 之间的作用。

Borealis Polymers OY 公司基于乳液技术^[28],依次将 2-乙基-1-己醇、邻苯二甲酐和 1-氯丁烷加入到 $\text{Mg}(\text{Bu})_{1.5}(\text{Oct})_{0.5}$ 的甲苯溶液中得到镁的多元溶液,再将 TiCl_4 加入到镁的多元溶液中形成乳液体系,并加入聚丙烯酸类表面活性剂稳定催化剂液滴,原位形成液/液两相系统,最终将催化剂液滴凝固、分离并干燥,一步法制备出 Ziegler-Natta 催化剂体系($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{ID}/\text{TEA}/\text{ED}$),简化了催化剂的制备工艺。Mohammed 等^[29]对比了一步法与传统两步法(载体和催化剂分别制备)合成的催化剂,发现一步法制备的催化剂结构紧凑、球形颗粒相似性高、颗粒尺寸分布窄,聚合物颗粒能完美地复制催化剂的颗粒形态。利用一步法合成的催化剂制备出的聚丙烯呈现为完美的球形,在聚丙烯颗粒表面不能观察到催化剂表面的缺陷或聚合过程形成的缺陷。在聚合初期,两种催化剂均能非常迅速地破碎,而一步法催化剂能达到 100% 破碎。另外,利用一步法合成的催化剂所制备的聚丙烯也具有更高的结晶度和更窄的熔融峰。

Ronkko 等^[30]通过乳液合成技术制备了 MgCl_2 负载的 Ziegler-Natta 催化剂,催化剂的表面积非常小,聚合活性也不高。广角 X 射线衍射研究结果表明,催化剂中存在 $\delta\text{-MgCl}_2$ 晶型,红外和拉曼光谱显示催化剂中存在 $\text{Mg}-\text{Cl}$ 化学键。但他们在扫描电镜(SEM)下发现,催化剂颗粒是由颗粒的中心延伸到表面的长链(或者纳米带)组成的,催化剂表面存在直径约为 60nm 的球形核。SEM/EDS 图谱显示,高浓度的 Ti 均匀分布于颗粒表面。

1.3 纳米醇镁体系

近年来,为了扩展聚烯烃材料的应用领域,人们对非均相 Ziegler-Natta 催化剂的载体提出了新的要求。早期的研究者为了提高聚烯烃的生产效率,在保证催化剂粒子具有较好的规整度的同时,都力求将催化剂粒子做得更大。然而,聚烯烃行业经过多年的发展,人们渐渐认识到小尺寸的聚丙烯颗粒也具有

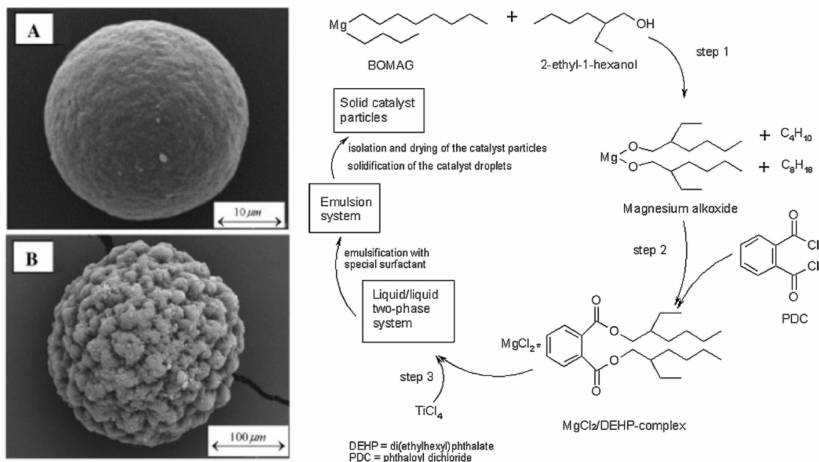


图 5 (a)利用乳液法制备催化剂合成的聚丙烯^[29], (b)利用传统两步法制备催化剂合成的聚丙烯,
(c)乳液法制备催化剂的主要过程^[30]

Figure 5 (a) Polypropylene prepared by emulsion method^[29], (b) Polypropylene prepared by two steps method,
(c) The process for catalyst preparation^[30].

较好的应用前景,于是研究者们开始进行了一系列制备小尺寸载体及催化剂的研究。

黄启谷等^[31]研发了一种制备纳米尺寸 Ziegler-Natta 催化剂的方法,他们将乙醇与 $MgCl_2$ 按摩尔比为 20:1 的比例混合,升温至 $120^{\circ}C$ 溶解形成 $MgCl_2$ 的醇溶液后,将 $MgCl_2$ 的醇溶液冷却至 $70^{\circ}C$ 转移至处于搅拌状态的冷却液中,经过滤、正己烷洗涤、干燥后得到球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒. 经 TEM 表征颗粒粒径在 $30nm \sim 100nm$ 之间。这种氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒可作为 Ziegler-Natta 催化剂的载体材料,制备的催化剂可高效催化乙烯聚合,合成聚乙烯微纳米颗粒。另外,他们还采用经过硝酸处理的纳米炭球为载体,负载上 $TiCl_4$,制备成非均相 Ziegler-Natta 催化剂,利用非均相催化剂的复制现象,成功地制备出平均粒径为 $310nm$ 且球形度较高的 PE 颗粒^[32]。

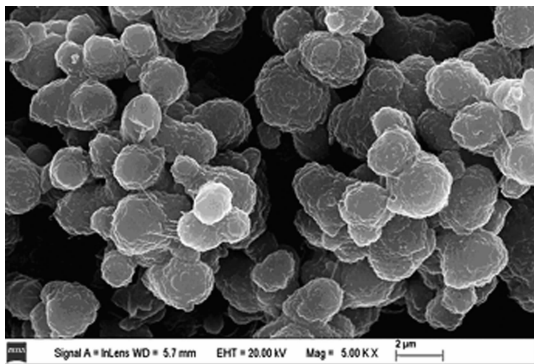


图 6 非均相 Ziegler-Natta 催化剂制备的 PE 颗粒的扫描电镜图^[32]

Figure 6 The SEM photograph of PE particles prepared by heterogeneous Ziegler-Natta catalyst^[32]

胡友良等^[33]以现有非均相 Ziegler-Natta 催化剂制备工艺为基础,首次采用添加纳米粒子作为晶种和提高催化剂制备的起始温度这两种方法对制备出的载体及催化剂粒子的尺寸进行调控,成功制备出平均粒径为 $100 \mu m$ ($150 \mu m$) 的细颗粒聚丙烯和粒径分布为 $1 \mu m \sim 100 \mu m$ 的超细聚丙烯球形颗粒。由于这种催化剂具有较高的活性,能够满足工业化生产的要求,从而填补了国内市场上小尺寸聚丙烯颗粒的空白。为了制备出更小尺寸的聚丙烯颗粒,该课题组还进行了制备纳米球形 $MgCl_2$ 载体 Ziegler-Natta 催化剂的研究,在常温下将 $MgCl_2$ 的异辛醇溶液滴加到含有大分子表面活性剂聚乙炔吡咯烷酮(PVP)的

不良溶剂中,制备出分散性良好且球形度较高的 MgCl_2 载体,再对制备出的 MgCl_2 载体进行活性组分的负载,制备出具有纳米尺寸的催化剂。采用这种催化剂进行丙烯聚合,可以制备出单分散性良好的聚丙烯纳米微球。

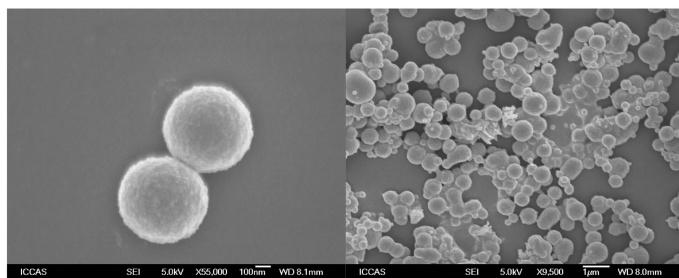


图 7 非均相 Ziegler-Natta 催化剂制备的 PP 颗粒的扫描电镜图^[34]

Figure 7 The SEM photograph of PP particles prepared by heterogeneous Ziegler-Natta catalyst^[34]

2 MgCl_2 /无机盐掺杂复合载体体系

掺杂负载型催化剂是通过向 MgCl_2 载体中掺杂其它无机物来实现载体晶体结构改变,从而改变催化剂的性质。掺杂的无机物具有与 MgCl_2 载体较相似的结晶结构,通过与 MgCl_2 形成共晶,扰乱其晶格的排列,由此负载的 TiCl_4 具有不同的性质,进而影响最终聚烯烃树脂的分子量及分子量分布等性质。掺杂负载是获得新一代高性能催化剂的一种重要途径。

2.1 一价盐掺杂复合载体体系

Xue 等^[35]通过共研磨 NaCl 和 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 加合物,再用共混物与 TiCl_4 和内给电子体(ID)反应制备了一系列 $\text{MgCl}_2/\text{NaCl}/\text{ID}/\text{TiCl}_4$ 型催化剂。通过广角 X 射线衍射分析发现,在掺杂催化剂中存在 NaCl 晶体。在催化丙烯聚合中,掺杂 NaCl 催化剂表现出较低的催化活性和较高的立体定向能力。随着 NaCl 掺杂量的不同,制备的聚丙烯分子量出现明显的变化。当催化剂中含有 16mol% 的 NaCl 时,聚丙烯有较宽的分子量分布($\text{PDI}=13$)。作者^[36]又将 $\text{MgCl}_2/\text{NaCl}/\text{ID}/\text{TiCl}_4$ 催化剂用于 1-己烯聚合,结果显示,催化剂的催化活性、聚 1-己烯的分子量分布和立构规整性均会受到 NaCl 掺杂的影响。通过实验结果推断, NaCl 的掺杂可能会导致催化剂活性中心的分布变化,从而影响催化活性及聚丙烯的性能。

Xue 等^[37]还制备了一系列由 LiCl 掺杂 MgCl_2 为载体的 Ziegler-Natta 催化剂,并用于丙烯聚合。首先利用 LiCl 和 MgCl_2 从乙醇中共沉淀,制备 LiCl 掺杂的 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 加合物,再将加合物溶于 TiCl_4 中制得 Ziegler-Natta 催化剂。运用广角 X-射线衍射(WAXD)和透射电镜(TEM)研究了加合物及催化剂的结晶形态及结构,结果显示,催化剂中存在 Li_2MgCl_4 和 LiMgCl_3 两种混晶,同时还存在 18% 的 LiCl (LMSC18)。聚丙烯的分子量分布(MWD)和等规度(PP)均随着 LiCl 用量的变化而变化,由 LiCl 含量为 11%~18% 的催化剂合成的聚丙烯为宽分布聚丙烯。运用分子量分峰研究催化剂活性中心,结果显示,LMSC18 催化剂中有六种活性中心,其中有两种活性中心占绝大部分。所有的实验结果均显示,由 LiCl 掺杂 MgCl_2 为载体的 Ziegler-Natta 催化剂的活性中心的性能及分布随着 LiCl 用量的变化而改变。

2.2 二价盐掺杂复合载体体系

Garoff 等^[38]用 MnCl_2 掺杂 MgCl_2 载体,制备 Ziegler-Natta 催化剂并用于丙烯聚合。实验结果显示,当 MnCl_2 在载体中的掺杂质量分数低于 30% 时,得到大颗粒球形催化剂,有利于制备出大粒径的聚合物颗粒;当 MnCl_2 掺杂摩尔分数为 10% 时,催化剂聚合效率提高 25%,而聚合物的分子量分布由 3 增至 7。

Fregonese 等^[39]研究了载体中掺杂 ZnCl_2 的方法。他们将金属 Mg 粉、 Zn 粉与 1-氯正丁烷混合并对其进行紫外-可见光辐射处理,然后将所得的 $\text{ZnCl}_2/\text{MgCl}_2$ 复合物与 TiCl_4 反应得到催化剂,并将催化剂

用于丙烯聚合。实验结果表明,催化剂的活性明显受到掺杂 ZnCl_2 含量的影响,当 ZnCl_2 掺杂的质量分数为 0.73%时,催化剂活性是未掺杂催化剂的 2.5 倍,聚合物分子量分布稍变宽,催化剂立体定向性及其它性质变化不大。研究认为,催化活性的增加及聚合物分子量分布变化是掺杂载体中晶体结构缺陷的形成引起的。

表 1 70℃ 条件下 LiCl 掺杂的催化剂制备的聚丙烯的性能^[37]
Table 1 The properties of PP prepared by LiCl-doped catalyst^[37]

催化剂	LiCl 加入量(mol%)	Ti 含量 % (wt)	活性/[kg PP/(g·h)]	等规度/%	重均分子量($\times 10^3$)	分子量分布
MSC	0	4.5	2.7	90	131.1	9.0
LMSC9'	8.8	4.6	2.4	88	164.3	9.2
LMSC11'	11.2	4.9	3.2	88	145.3	10.8
LMSC18'	17.5	4.4	3.9	89	120.1	11.4
LMSC33'	32.5	3.9	0.7	90	121.8	10.4

聚合条件:催化剂 30~40mg, Al/Ti=100(摩尔比,助催化剂为三乙基铝), Si/Ti=5(摩尔比,外给电子体为二苯基二甲氧基硅烷),聚合温度为 70℃,聚合时间为 30min,反应溶剂(石油醚)为 100mL。

表 2 ZnCl_2 掺杂的催化剂与常规催化剂的催化活性对比
Table 2 The contrast of catalyst activity of ZnCl_2 -doped catalyst and conventional catalyst^[39]

催化剂中 Zn 含量/[%(wt)]	活性/[g PP/(g Ti·h)]	产率/[g PP/(g cat·h)]
文献参考值	7000	171
0	9000	110
0.55	15400	143
0.73	24800	278
1.98	13600	150

聚合条件:聚合温度为 70℃,聚合压力为 2atm,聚合时间为 2 h, Al/Ti=50(摩尔比,三乙基铝为助催化剂)。

Phiwklang 等^[40]将 ZnCl_2 、 SiCl_4 或 $\text{ZnCl}_2/\text{SiCl}_4$ 作为辅助载体,掺杂到 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ 催化体系中,并用于乙烯聚合研究。实验结果显示,掺杂 $\text{ZnCl}_2/\text{SiCl}_4$ 载体的催化活性比单独掺杂路易斯酸、 ZnCl_2 或 SiCl_4 载体的催化剂活性高,其催化活性比未经路易斯酸处理过的催化剂活性高出三倍。经广角 X 射线衍射分析,在路易斯酸的作用下 THF 从 MgCl_2/THF 络合物中解离出来,导致 MgCl_2/THF 络合物的 X 射线衍射峰强减弱,这可能与催化活性的增强有关。能量色散 X 射线光谱显示,THF 的解离导致 Ti 原子集中裸露到载体表面。原位电子自旋共振测定显示,在三乙基铝和催化剂作用之后, $\text{ZnCl}_2/\text{SiCl}_4$ 加合物会增加 Ti^{3+} 的数量。

由于在聚合反应中无孔单晶纳米氧化镁不会碎裂成片, Toshiaki^[41]将其用作载体的内部材料,合成了一系列新颖的核-壳 $\text{MgO}/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂。利用这些新颖催化剂,他们验证了丙烯聚合活性与催化剂的比表面积的关系,并得出聚合物的性能与其表面独立的活性中心的性能有关的结论。

2.3 三价盐掺杂复合载体体系

肖世镜等^[42]制备了掺有稀土氯化盐的 $\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2$ 双载体负载的 TiCl_4 催化剂。红外分析结果表明,双载体结构与 NdCl_3 或 MgCl_2 单一载体结构均不同。将催化剂用于乙烯、丙烯的聚合结果表明,催化剂的聚合活性变化较大,对于乙烯聚合,双载体催化剂的活性介于单独使用 NdCl_3 和 MgCl_2 为载体时的活性值之间;而对于丙烯聚合,这种双负载催化剂的活性超过它们分别单独负载的催化剂,且聚合动力学曲线也不同于这两种载体单独使用时的动力学曲线。

Fernanda 等^[43]通过浸透载体技术,将含有不同量的 PCl_3 的球形 MgCl_2 载体制备成 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{PCl}_3$ 催化剂,并用这种 Ziegler-Natta 催化剂制备了乙烯-丙烯共聚物。研究结果,显示 PCl_3 的加入显著

增加了 MgCl_2 载体的表面积,同时也促进了 PCl_3 在催化剂中的渗入。这种掺杂催化剂可使共聚物中丙烯的含量高达 75%。

Chen 等^[44]制备了 AlCl_3 掺杂的 MgCl_2 载体,他们将 AlCl_3 和 MgCl_2 共同溶解于 EtOH 后,沉淀析出得到 $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{EtOH}$ 与 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 的混合物,用 $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3\text{-EtOH}$ 作载体制备的催化剂研究乙烯聚合,实验结果表明,掺杂 AlCl_3 提高了催化剂乙烯聚合的活性,聚乙烯分子量分布随 AlCl_3 掺杂量的提高而明显增宽。GPC 的分峰拟合结果表明,聚乙烯分子量分布变宽的主要原因在于载体中 AlCl_3 的引入导致催化剂活性中心类型增多。

Xiao 等^[45]用“一锅煮”的方法制备了 $\text{MgCl}_2/\text{AlCl}_3$ 载体催化剂,并用这种催化剂制备了等规度较低的聚丙烯。结果显示,当 Ti 含量为 1.2%(wt), $\text{AlCl}_3/\text{MgCl}_2$ 为 0.1 时,催化剂表现出最高的催化活性。

David 等^[46]用 BCl_3 修饰非均相 Ziegler-Natta 催化剂,以改变活性位点的分布。将改性后的催化剂用于丙烯聚合,聚丙烯的产率高出一个数量级,并且不会对聚丙烯的性能(分子量分布、等规度)有大的改变。研究结果与由异核 B-Ti 集群形成的活性位点的假设是吻合的。这种激活方法也适用于前几代的 Ziegler-Natta 催化剂,产率也有明显的上升。简单和通用的激活过程也可以在温和的条件(较低的温度和较低浓度的 BCl_3)下进行。

3 MgCl_2 杂化复合载体

SiO_2 和 MgCl_2 是烯烃聚合催化剂两种重要载体,两者负载机理不尽相同,对催化剂性能的影响也有所区别。将两者结合,形成的复合载体负载 Ziegler-Natta 催化剂,可获得性能更加丰富的聚烯烃树脂。这方面的研究工作已有近二十年的历史,近年来科研工作者仍在做着更加详细的基础研究,相关的科研成果相继被报道。

Ghnlamhossein 等^[47]制备了以 MgCl_2 为载体的单载体催化剂($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DNBP}$)和以 SiO_2 与 MgCl_2 为载体的双载体催化剂($\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DNBP}$)体系,并用于丙烯聚合。他们利用 FTIR、SEM、XRF 和 BET 技术对催化剂及聚合物进行表征,观察到给电子体中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键的振动转变,表明给电子体、载体和催化剂之间存在相互作用。BET 结果显示,有给电子体的单载体催化剂和不加给电子体的双载体催化剂的表面积均在 $230\text{m}^2/\text{g}$ 左右,而以 DNBP 为给电子体的双载体催化剂的表面积大约为 $177\text{m}^2/\text{g}$ 。SEM 表征显示, SiO_2 载体的球形结构在催化剂中得以复制,在聚合物中也基本保持了其球形结构。

Patthamasang 等^[48]先将 MgCl_2 引入到 SiO_2 表面,然后再将这种复合载体与 TiCl_4 反应制备了 $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2/\text{TiCl}_4$ 型催化剂,并将其与 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂进行对比。两种催化剂体系中的 MgCl_2 均采用不同 $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ 摩尔比制备的 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 加合物制备而成。通过研究对比表明,在以 MgCl_2 为载体的催化剂中 $[\text{EtOH}]/[\text{MgCl}_2]$ 越低,催化剂的催化活性越高。而在以 $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2$ 为载体的催化剂中, $[\text{EtOH}]/[\text{MgCl}_2]$ 较低时, MgCl_2 在 SiO_2 表面结块,不适合对 TiCl_4 的负载。另外,双载体的催化剂中当 $[\text{EtOH}]/[\text{MgCl}_2]$ 为 7 时,催化剂的活性高且 MgCl_2 几乎不存在结块。SEM 结果表明,利用双载体制备的催化剂保持了 SiO_2 的球形结构。BET 研究发现,催化剂孔的尺寸是催化剂获得高聚合活性的关键因素。TGA 测试显示双载体催化剂相对单载体催化剂更稳定。

Jirawat^[49]研究了在商用 Ziegler-Natta 催化剂中加入 SiO_2 对烯烃聚合的影响。通过固-固搅拌的物理方法将煅烧后的 SiO_2 和 Ziegler-Natta 催化剂混合。SEM-EDX 研究表明 SiO_2 负载在催化剂表面,同时明显降低了乙烯聚合的催化活性;GPC 结果显示 SiO_2 的加入提高了聚乙烯的分子量;原位 ESR 数据表明,气相 SiO_2 的加入可抑制 Ti^{3+} 的减少,这也有利于丙烯聚合。

Gholam 等^[50]用棒状 MCM-41 介孔材料作为 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ 催化剂的复合载体,形成棒状 MCM-41/ $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ 双载体催化剂,然后用此催化剂做了乙烯聚合反应,显示相当高的催化活

性($11 \times 10^4 \text{ gPE}/(\text{molTi} \cdot \text{h})$)。SEM 和 XRD 显示,棒状的半结晶性介孔 MCM-41 具有相当高的表面积($\sim 972 \text{ m}^2/\text{g}$);红外光谱检测到合成的 MCM-41 中有有机物及水分的遗留成分;用 BET 分析催化剂表面,结果显示,当将催化剂覆盖在 MCM-41 载体上后,表面积显著减小,约为 $486 \text{ m}^2/\text{g}$ 。XRD、SEM 和 DSC 研究显示,合成的 PE 以纳米纤维为主要的存在形态;SEM 数据显示,形成的高密度聚乙烯纤维及纳米粒子尺寸在 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$;DSC 数据显示,PE 样品具有高熔融温度(144°C);XRD 数据显示其晶型结构为斜方晶系。

4 纳米粒子载体体系

纳米材料具有小尺度效应和纳米增强效应,因此纳米技术在聚烯烃中的应用研究方兴未艾^[51]。在烯烃聚合催化剂的研究中,纳米材料以载体和填充改性剂的形式同时出现。最近有文献报道^[52,53],纳米粒子负载烯烃聚合催化剂并催化烯烃聚合,在纳米尺度的空间内,聚合物分子链处于“受限挤出生长”的状态,进而影响聚合物粒子的形态和性能。但是,关于纳米技术在烯烃聚合催化剂中的应用,更多的研究还是着眼于纳米粒子负载烯烃聚合催化剂,烯烃聚合过程中聚合物链生长和聚合放热等作用将纳米粒子均匀分散于聚烯烃树脂中,纳米粒子利用其自身的结构与性能特点,发挥纳米效应,获得力学性能显著提升或具备特定功能性的聚烯烃树脂。关于这方面的研究,已有二十多年的历史,蒙脱土、碳纳米管、聚倍半硅氧烷(POSS)、石墨烯等纳米材料相继被用于制备纳米粒子负载烯烃聚合催化剂,原位聚合获得了相应的高性能聚烯烃纳米复合树脂^[54]。

近年来,通过对原位聚合制备聚烯烃纳米复合树脂的深入理解,结合纳米粒子的特性,本课题组在纳米粒子负载烯烃聚合催化剂的活性、颗粒形态以及聚烯烃纳米复合树脂结构与性能等方面开展了系统性的研究工作。以纳米粒子为载体或与 MgCl_2 掺杂形成复合载体负载烯烃聚合催化剂,催化剂活性中心的有效负载以及催化活性是首先关注的问题。在纳米粒子表面引入催化剂负载点(如羟基等),然后通过直接负载或首先用活化剂(助催化剂或 Grignard 试剂)保护然后进行催化剂负载的方法,实现催化剂活性中心在纳米粒子表面的有效负载。例如,在蒙脱土体系,以催化剂前体插层方法为基础,通过蒙脱土有机化在片层间引入大量催化剂负载点(如羟基),然后通过直接负载或与 MgCl_2 形成复合载体后进行催化剂负载的方法,实现了催化剂在蒙脱土纳米片层间的富集,从而使原位聚合的插层选择性得到提高,更有效地使蒙脱土纳米片层实现剥离^[55]。以碳纳米管为载体时,在碳纳米管表面引入的羟基基团,并采用 Grignard 试剂活化处理,利用由此生成的 $\text{Mg}-\text{Cl}$ 键与 Ziegler-Natta 催化活性组分(TiCl_4)络合,从而将催化活性中心有效地负载于碳纳米管表面,如图 8 所示^[56]。由此制备的碳纳米管负载 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯聚合活性可达 $10^5 \text{ g}/(\text{molTi} \cdot \text{h})$,聚丙烯基体的等规度在 95%以上,碳纳米管以纳米尺度均匀分散在聚丙烯基体中。因此,该方法适宜于可控制备聚丙烯/碳纳米管纳米复合材料。经过作者课题组的进一步研究,该方法同样适用于蒙脱土和石墨烯纳米负载体系。

值得一提的是,在原位聚合制备聚烯烃/石墨烯纳米复合材料的过程中,本课题组首次以还原的氧化石墨负载 Ziegler-Natta 催化剂,利用氧化石墨表面的极性基团(羟基、羧基等)与 Grignard 试剂(RMgCl)反应,然后负载 Ziegler-Natta 催化活性组分(TiCl_4)。如图 9 所示^[57],在氧化石墨负载 Ziegler-Natta 催化剂过程中,氧化石墨被 Grignard 试剂还原为石墨烯^[58],与此同时也实现了催化活性中心的有效负载。还原氧化石墨负载 Ziegler-Natta 催化剂的丙烯聚合活性可高达 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Ti} \cdot \text{h}^{-1}$,石墨烯片层在聚丙烯基体中以纳米尺度均匀分散^[31, 59]。在上述前提下,少量石墨烯(0.2%(vol))在聚丙烯基体中形成了逾渗网络结构,使聚丙烯/石墨烯纳米复合树脂显示出了较高的电导率($3.92 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$),远高于普通聚丙烯树脂的电导率($10^{-13} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。所得聚合物的结晶性能和力学性能也因石墨烯的存在而显著提升。

上述方法是利用了纳米粒子表面的功能性基团,实现对催化活性中心的有效负载。对于表面惰性纳米粒子,选择合适催化剂制备方法,利用纳米粒子的特殊结构,也可进一步影响聚烯烃树脂的性能。作者

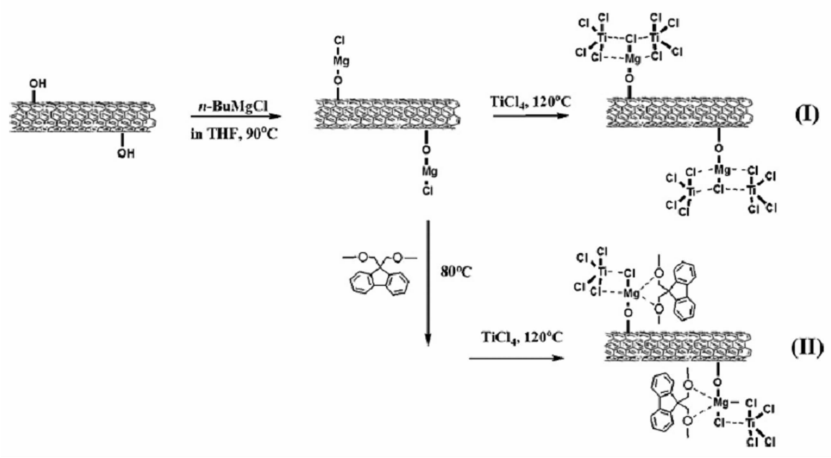


图 8 功能化多壁碳纳米管负载 Ziegler-Natta 催化剂

Figure 8 Ziegler-Natta catalyst supported on functional multi-wall carbon nanotube^[56]

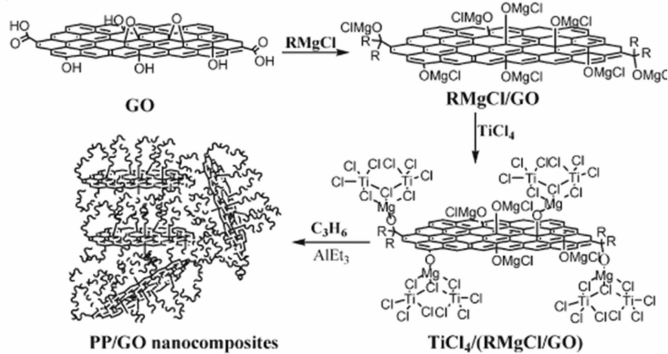


图 9 原位聚合制备聚丙烯/石墨烯纳米复合树脂^[60, 61]

Figure 9 Polypropylene/graphene nanocomposites prepared during in-situ polymerization^[60, 61]

课题组以具有中空管状结构的天然黏土矿物——埃洛石为纳米粒子,经过高温处理后与 MgCl_2 醇合物复合,在进一步的 MgCl_2 结晶析出过程中,获得了埃洛石掺杂的 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂。该催化剂保持较高的丙烯聚合活性和立构选择性,同时具有良好的颗粒形态,如图 10 所示^[62]。如图 11 所示,埃洛石在聚丙烯基体中以单个粒子的形式均匀分散。极少量埃洛石(0.002%~0.02%)的存在改善了聚合物的结晶性能、热稳定性能、热稳定性能以及熔体加工性能^[63]。

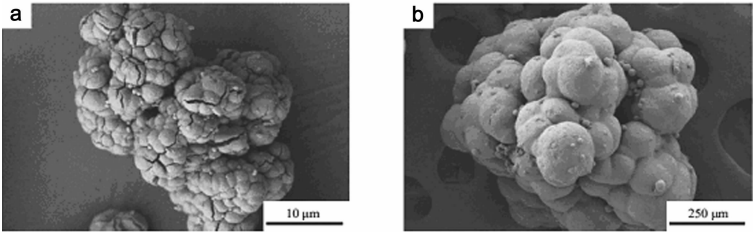


图 10 (a)埃洛石掺杂 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂,(b)典型聚丙烯树脂(含埃洛石)

Figure 10 SEM photographs of $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ doped with halloysites (a) and polypropylene containing halloysites (b)

尽管纳米粒子负载烯烃聚合催化剂可催化制备性能优异的聚烯烃树脂,但是,催化剂和聚合物的粒子形态差和堆密度低等问题制约了其发展,仍停留在实验室阶段^[64]。为了解决上述问题,在高效球形

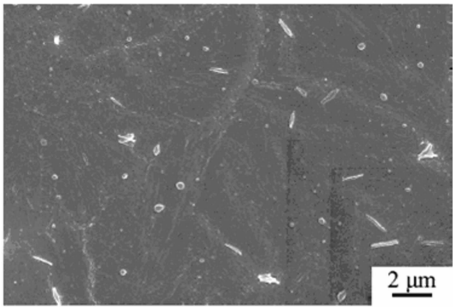


图 11 典型聚丙烯树脂(含埃洛石)经溶液成膜后的 SEM 照片^[62]

Figure 11 SEM photograph of solution cast-film of polypropylene containing halloysites^[62]

MgCl₂ 载体催化剂的制备和颗粒反应器技术的启示下,作者课题组从粒子形态控制入手,首先将纳米粒子成型为球形粒子,然后负载 Ziegler-Natta 催化剂,利用催化烯烃聚合过程中催化剂和聚合物之间存在的形态复制效应,实现聚合物粒子形态的可控。该方法已成功应用于蒙脱土和碳纳米管等纳米复合聚烯烃树脂体系中,如图 12 所示^[65]。在上述原位聚合制备聚烯烃纳米复合材料的过程中,聚合物颗粒流动性好,未出现粘釜现象,成功解决了聚合物颗粒形态差的问题^[66]。由此可知,上述方法是一种切实可行、适用于工业化的聚烯烃纳米复合材料的原位制备方法。正是由于纳米粒子负载 Ziegler-Natta 催化剂的颗粒形态得以有效控制,纳米粒子更加均匀地分散于聚烯烃基体中,所得聚丙烯纳米复合材料显示出了较高的力学性能。

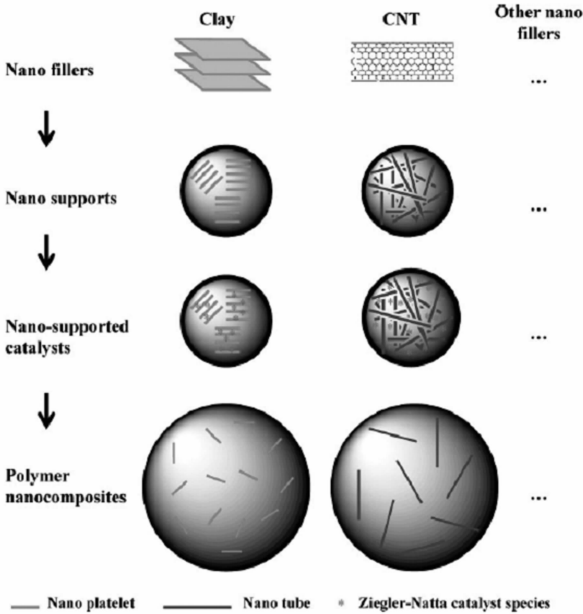


图 12 聚合物颗粒形态可控的原位聚合制备聚烯烃纳米复合材料新方法^[67]

Figure 12 New in situ preparation of polyolefin nanocomposites with control over polymer particle morphology^[67]

不仅如此,具有球形形态的纳米粒子负载烯烃聚合催化剂还可基于颗粒反应器技术制备性能更加多样的多相共聚聚丙烯纳米复合树脂。在多相共聚聚丙烯纳米复合树脂中,纳米粒子、聚丙烯和乙丙橡胶相三者形成了独特的相分散形态,少量纳米粒子的存在,即可显著提升聚合物的力学性能^[67]。

5 总结与展望

作为 Ziegler-Natta 催化剂的重要组成部分,载体技术的进步对催化剂和聚合物性能提升至关重要。醇镁载体体系是目前 Ziegler-Natta 催化剂的主要应用体系,大多数的载体技术研究均是围绕该体系的改性工作而展开。尽管醇镁载体体系在载体制备技术和催化剂负载等方面比较成熟,但是, MgCl_2 晶体活化机理、过渡金属化合物和内给电子体与载体的负载机理以及助催化剂和外给电子体的作用机理等基础理论研究仍是目前关注的焦点。对醇镁载体体系的基础理论研究的深入理解,可指导其它载体体系的进一步发展,有利于 Ziegler-Natta 催化剂性能的提升。 MgCl_2 /无机盐掺杂复合载体正是利用了无机盐对 MgCl_2 晶体结构的影响,掺杂的无机盐扰乱了 MgCl_2 的晶体结构,进而影响了活性中心(TiCl_4)的配位结构,获得了更宽(或更窄)分子量分布的聚丙烯树脂。而 MgCl_2 杂化复合载体体系则是基于 TiCl_4 在不同载体材料上的负载机理不同,获得不同性质的活性中心。无论是无机盐掺杂的 MgCl_2 载体体系,还是 MgCl_2 杂化复合载体体系,更多地集中于改善催化剂活性中心的性质以及改变最终聚烯烃树脂的分子量和分子量分布,对聚烯烃树脂性能的改善比较单一。与上述掺杂改性方法不同,纳米技术的应用为 Ziegler-Natta 催化剂的改性提供了一个新的思路。将 MgCl_2 晶体纳米化,得到的微米级,甚至是纳米级的聚烯烃颗粒,有望使聚烯烃树脂具备新的用途。以聚烯烃纳米复合材料为目标的研究,利用纳米粒子的纳米效应,提升聚烯烃树脂的性能,获得高性能或具备特定功能性的聚烯烃材料,一直是聚烯烃领域的研究热点。其中,纳米粒子负载体系中颗粒形态差及催化剂活性低等问题的解决,为聚烯烃纳米复合材料原位聚合制备方法从实验室走向工业应用提供了契机。

因此,对载体晶体结构的改性和纳米技术的引入,获得催化活性好、催化功能性强、颗粒强度适宜且适合相应聚合工艺的 Ziegler-Natta 催化剂,将是今后 Ziegler-Natta 催化剂载体研究领域的重要发展方向。结合给电子体技术的研究,Ziegler-Natta 催化剂体系将获得新的突破,在聚烯烃领域仍将占据重要地位^[68]。

参考文献:

- [1] Qiao J, Guo M, Wang L, Liu D, Zhang X, Yu L, Song W, Liu Y. Polym Chem-UK, 2011, 2(8): 1611~1623.
- [2] 李化毅,胡友良. 高分子通报, 2011, (10): 94~98.
- [3] 宋阳,高明智,毛炳权. 石油化工, 2007, 36(2): 146~150.
- [4] 李振昊,李化毅,胡友良. 高分子通报, 2009, (5): 30~35.
- [5] 李化毅,胡友良. 高分子通报, 2008, 7: 56~65.
- [6] 杜宏斌. 石油化工, 2010, 39(10): 1178~1184.
- [7] 温笑菁,冀棉,逯丽,牛慧,董金勇. 高分子通报, 2010, (6): 53~60.
- [8] 李昌秀,李现忠,李季禹,王军,张晓帆. 化工进展, 2009, 28(5): 793~799, 804.
- [9] 崔楠楠,胡友良. 高分子通报, 2005, 5: 24~30.
- [10] 袁春海,李化毅,胡友良. 高分子通报, 2009, (10): 38~42.
- [11] 徐彦龙. 合成树脂及塑料, 2012, (01): 81~84.
- [12] 袁炜,黄河,焦洪桥,罗春桃. 高分子通报, 2012, (9): 15~28.
- [13] 胡友良,常贺飞,李化毅,张辽云. 石油化工, 2013, (12): 1305~1311.
- [14] 胡友良,常贺飞,李化毅,张辽云. 石油化工, 2013, (11): 1189~1196.
- [15] 余赋生,肖士镜. 烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃. 北京工业大学出版社: 2002.
- [16] Bassi I W, Polato F, Calcaterra M, Bart J C J. Z Kristallogr, 1982, 159(1/4): 297~302.
- [17] Dusseault J J A, Hsu C C. J Macromol Sci, 1993, C33(2): 103~145.
- [18] Soga K, Shiono T. Prog Polym Sci, 1997, 22(7): 1503~1546.
- [19] Bart J C J, Roovers W. J Mater Sci, 1995, 30(11): 2809~2820.
- [20] Forte M C, Coutinho F M B. Eur Polym J, 1996, 32(2): 223~231.
- [21] Choi J H, Chung J S, Shin H W, Song I K, Lee W Y. Eur Polym J, 1996, 32(4): 405~410.

- [22] Thushara K S, Gnanakumar E S, Mathew R, Ajithkumar T G, Rajamohan P R, Bhaduri S, Gopinath C S. Dalton T, 2012, 41 (37): 11311~11318.
- [23] Gnanakumar E S, Thushara K S, Bhange D S, Mathew R, Ajithkumar T G, Rajamohan P R, Bhaduri S, Gopinath C S. Dalton T, 2011, 40(41): 10936~10944.
- [24] Gnanakumar E S, Thushara K S, Gowda R R, Raman S K, Ajithkumar T G, Rajamohan P R, Chakraborty D, Gopinath C S. J Phys Chem C, 2012, 116(45): 24115~24122.
- [25] Gnanakumar E S, Gowda R R, Kunjir S, Ajithkumar T G, Rajamohan P R, Chakraborty D, Gopinath C. S. ACS Catal, 2013, 3 (3): 303~311.
- [26] Dashti A, Ramazani S A A, Hiraoka Y, Kim S Y, Taniike T, Terano M. Macromol Symp, 2009, 285: 52~57.
- [27] Ling Y, Chen W, Xie L, Liu Y, Zheng G. J Appl Polym Sci, 2008, 110(6): 3448~3454.
- [28] Leinonen T, Denifl P. EP 1273595. 2003-08-01.
- [29] Abboud M, Denifl P, Reichert K H. Maromal Mater A Eng, 2005, 290(12): 1220~1226.
- [30] Ronkko H L, Knuuttila H, Denifl P, Leinonen T, Venalainen T. J Mol Catal A-Chem, 2007, 278(1/2): 127~134.
- [31] Huang Y, Qin Y, Wang N, Zhou Y, Niu H, Dong J-Y, Hu J, Wang Y. Macromol Chem Phys, 2012, 213(7): 720~728.
- [32] Wang J, Yu M, Jiang W, Zhou Y, Li F, Cheng L, Yi J, Huang Q, Liu Y, Yang W. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(49): 17691~17694.
- [33] 李化毅, 罗志, 张辽云, 胡友良. 中国专利 104829762A. 2015-08-12.
- [34] Luo Z, Zheng T, Li H, Zhou Q, Wang A, Zhang L, Hu Y. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(44): 11247~11250.
- [35] Jiang X, Chen Y P, Fan Z Q, Wang Q, Fu Z S, Xu J T. J Mol Catal A-Chem, 2005, 235(1/2): 209-219.
- [36] Jiang X, Tian X Z, Fan Z Q, Fang K J, Fu Z S, Xu J T, Wang Q. J Mol Catal A-Chem, 2007, 275(1/2): 72~76.
- [37] Jiang X, Wang H, Tian X Z, Yang Y Q, Fan Z Q. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(1): 259~266.
- [38] Garoff T, Leinonen T. J Mol Catal A-Chem, 1996, 104(3): 205~212.
- [39] Fregonese D, Bresadola S. J Mol Catal A-Chem, 1999, 145(1/2): 265~271.
- [40] Phiwklian W, Jongsomjit B, Praserttham P. J Appl Polym Sci, 2013, 130(3): 1588~1594.
- [41] Taniike T, Chammingkwan P, Terano M. Catal Commun, 2012, 27: 13~16.
- [42] Xiao S J, Hai W, Cai S M. Makromol Chem-Macromol Chem Phys, 1991, 192(5): 1059~1065.
- [43] Coutinho F M B, Xavier J L L. Eur Polym J, 1997, 33(6): 897~901.
- [44] Chen Y P, Fan Z Q, Liao J H, Liao S Q. J Appl Polym Sci, 2006, 102(2): 1768~1772.
- [45] Xiao A, Wang L, Liu Q, Yu H, Dong X. Des Monomers Polym, 2008, 11(2): 139~145.
- [46] Ribour D, Monteil V, Spitz R. J Polym Sci Pol Chem, 2009, 47(21): 5784~5791.
- [47] Zohuri G, Ahmado S, Jamjah R, Nekoomanesh M. Iran Polym J, 2001, 10(3): 149~155.
- [48] Patthamasang S, Jongsomjit B, Praserttham P. Molecules, 2011, 16(10): 8332~8342.
- [49] Pinyocheep J, Ayudhya S K N, Jongsomjit B, Praserttham P. J Ind Eng Chem, 2012, 18(6): 1888~1892.
- [50] Nejabat G R, Nekoomanesh M, Arabi H, Emami M, Aghaei-Nieat M. Iran Polym J, 2010, 19(2): 79~87.
- [51] Kaminsky W. Macromol Chem Phys, 2008, 209(5): 459~466.
- [52] Klapper M, Joe D, Nietzel S, Krumpfer J W, Muellen K. Chem Mater, 2014, 26(1): 802~819.
- [53] Wang K, Lei J, Nie H, Zhou G. Prog Chem, 2015, 27(12): 1764~1773.
- [54] Qin Y, Dong J. Chinese Sci Bull, 2009, 54(1): 38~45.
- [55] Yang K, Huang Y, Dong J Y. Polymer, 2007, 48(21): 6254~6261.
- [56] Wang N, Qin Y, Huang Y, Niu H, Dong J Y, Wang Y. Appl Catal A-Gen, 2012, 435: 107~114.
- [57] Huang Y, Qin Y, Zhou Y, Niu H, Yu Z Z, Dong J Y. Chem Mater, 2010, 22(13): 4096~4102.
- [58] Hu J P, Huang Y J, Dong J Y, Wang Y. Chem J Chinese U, 2013, 34(9): 2077~2083.
- [59] Dong J Y, Liu Y. J Organomet Chem, 2015, 798: 311~316.
- [60] Zhao S, Chen F, Zhao C, Huang Y, Dong J Y, Han C C. Polymer, 2013, 54(14): 3680~3690.
- [61] Zhao S, Chen F, Huang Y, Dong J Y, Han C C. Polymer, 2014, 55(16): 4125~4135.
- [62] 秦亚伟, 王宁, 杨婷婷, 董金勇. 石油化工, 2015, 44(1): 11~15.
- [63] 杨婷婷, 王宁, 秦亚伟, 董金勇. 石油化工, 2015, 44: 415~420.
- [64] Abedi S, Abdouss M. Appl Catal A-Gen, 2014, 475: 386~409.
- [65] Qin Y, Wang N, Zhou Y, Huang Y, Niu H, Dong J Y. Macromol Rapid Comm, 2011, 32(14): 1052~1059.
- [66] 董家麟, 秦亚伟, 范家起, 董金勇. 石油化工, 2013, 42(1): 82~90.

[67] 秦亚伟,牛慧,王宁,董金勇. 石油化工,2014,43(7): 748~753.

[68] Busico V. MRS Bull,2013,38(3):224~228.

Progress in Ziegler-Natta Catalyst Support Technology

ZHOU Qian^{1,2}, QIN Ya-wei¹, LI Hua-yi¹, ZHANG Liao-yun^{2*}, DONG Jin-yong^{1,2*}

(1. *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: As an important component of Ziegler-Natta catalysts, support materials show profound influences on catalyst properties as well as polyolefin particle morphology and structure and properties. Advancement in support technology is thus contributing greatly to the innovations of Ziegler-Natta catalysts and the development of high-performance polyolefin materials. This paper reviewed the recent research progress in Ziegler-Natta catalyst support technology, including those on magnesium-alcohol support, inorganic salt-doped MgCl_2 support, hybrid MgCl_2 support and nano particle support. Researches in our group relevant to this subject are also referenced.

Key words: Ziegler-Natta catalyst; Polyolefins; Support technology; Progress