

Ziegler - Natta 催化剂催化乙烯气相聚合

伍 青 王海华

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

提要 本文综述了乙烯气相聚合催化剂研究状况, 列举了一些制备气相聚合催化剂有代表性的方法。同时对预聚合的作用及气相聚合与淤浆聚合表观动力学行为的不同性也作了简要介绍。

关键词 乙烯, 气相聚合, Ziegler - Natta 催化剂

自 U. C. C. 公司使用 Phillips 催化剂开发了气相流化床聚乙烯生产工艺以来, 气相法聚乙烯生产能力提高很快^[1,2]。较之淤浆法和溶液法工艺, 气相法免除了聚合溶剂, 简化生产流程, 节约能耗, 降低成本, 并具有连续化生产能力。特别对于乙烯与 α -烯烃(丙烯、丁烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯等)共聚生产 LLDPE(线性低密度聚乙烯), 气相法工艺可以得到分子量分布、熔融指数、密度范围比其它工艺更宽的产品。利用此法可进行全密度(0.91~0.97g/cm³)、极低密度(<0.900g/cm³)PE 甚至高共聚单体含量的弹性体制备。

近10年来烯烃气相聚合催化剂研制得到很大的发展。早期使用的铬系催化剂组分的毒性大, 生产品种窄, 只能生产分子量分布较宽的产品, 且不适合 LLDPE 生产。钛系高效催化剂正逐步取代铬系催化剂, 并且各种钒系和锆系及复合型高效催化剂也应用于烯烃的气相聚合。

从化学角度上讲, 用于气相法的催化剂与淤浆法催化剂本质上并没有区别。气相法工艺的特点是不存在液体介质, 聚合热的转移依赖于循环单体气流或聚合物颗粒与反应器壁碰撞而传递出反应区, 这就首先要求催化剂有良好的流动性和分散能力。一个具有优良综合性能的催化剂还应包括: ①催化活性高, 以免除产品后处理; ②聚合反应易控制, 反应动力学最好为平稳或缓慢衰减, 避免太高的初活性; ③在链转移剂存在下, 产品分子量易调节(调节范围越

宽, 可生产牌号也越多), 同时分子量分布要适应产品加工要求; ④共聚性能好, 能制备任意共聚单体含量的产品, 且共聚单体链节分布均匀, 无需更换催化剂就可生产全密度 PE; ⑤催化剂颗粒形态良好, 粒度分布尽可能窄, 避免太多的细小粉末, 并且颗粒在聚合过程中不要宏观破碎产生细粉粒。

1 催化剂研究状况

乙烯气相聚合催化剂从化学组成上可分为 Cr、Ti、V、Zr 等过渡金属化合物为主催化剂的体系。采用适当的载体、促进剂、助催化剂, 通过合理的制备方法来得到具有一定综合性能的催化体系。

1.1 铬系催化剂

最早获得工业化应用的 PE 催化剂是由铬化合物组成的^[1,3]。用 CrO₃、二茂基铬或双(三苯基甲硅烷基)铬浸渍于 SiO₂ 上, 并在高温活化制得。加入钛化合物和氟化合物可以改善乙烯与 α -烯烃的共聚合性能和使产品分子量分布变窄。这类催化剂活性较高, 但产品分子量分布仍较宽。产品可用于管材、电线绝缘, 但不适合



伍 青 1954年出生。1989年在中山大学获博士学位。现为中山大学高分子研究所副教授。从事 α -烯烃、双烯烃配位聚合与共聚合及其催化剂设计与应用研究。

表1 气相聚合催化剂的制备和产物性能

公司及专利	催化剂制备	产物性能*
U. C. C. USP4684703	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{THF} \rightarrow (\Delta, \text{溶解}) + \text{己烷} \rightarrow \downarrow \text{TiMg}_{2.45}\text{Cl}_{8.9}(\text{THF})_{7.0}$ 络合物固体在异戊烷中与 SiO_2 或 PE 混合, 用 AlEt_3 初活化 ($\text{Al}/\text{Ti}=3\sim6$)	乙烯气相均聚, $90\sim110^\circ\text{C}$, 2.1MPa , 活性 $74\sim210\text{kg/gTi}$; 密度为 0.970g/cm^3 ; $MI=0.63\sim14.6$, $MFR=27\sim29$, $BD=0.29\sim0.42\text{g/cm}^3$
U. C. C. CN86101889	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_3 \cdot 0.33\text{AlCl}_3 \cdot \text{THF} \rightarrow (\Delta, \text{溶解}) + \text{SiO}_2$, 用 AlEt_2Cl 和 THA 处理, $\text{Al}/\text{THF}=0.6$, 得组成为 $\text{Mg}_3\text{TiCl}_{10}(\text{THF})_8$ 固体催化剂, 与 $(\text{RO})_4\text{Ti}$ 异戊烷溶液一起连续加入流化床	乙烯二聚并与乙烯共聚, 可制备密度为 $0.910\sim0.965\text{g/cm}^3$ 的 LLDPE, $MI=0.7\sim9.6$, $MFR=24\sim32$, 灰分含量 $0.039\%\sim0.064\%$
BASF USP4845177	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_3 \cdot n\text{AlCl}_3$ 、低分子量聚异丁烯、丙酮 $\rightarrow (\Delta, \text{溶解}) + \text{SiO}_2$, 用 N_2 吹干后, 用 Et_2AlCl 和 $\text{THF} \cdot \text{AlEt}_2\text{Cl}$ 处理。含 Ti 量 0.6%	乙烯-丁烯-1 气相聚合, 压力 2MPa , 85°C , $\text{Al}(\text{iBu})_3/\text{Ti}=3$, 活性 860kg/gTi , 密度 0.919g/cm^3 , $MI=1.0$, $BD=0.42\text{g/cm}^3$, $<0.1\text{mm}$ 的细粒子 $<0.05\text{g/kg}$
Salajka, Z., et al. GB2189252	用 R_2AlCl 处理 SiO_2 或 Al_2O_3 , 再加入 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{VCl}_4$ 或 VOCl_3 反应后, 再用二烷基镁或 AlR_3 处理。聚合时无需加助催化剂	乙烯、乙烯-丁烯-1 共聚, 活性为 $19\sim136\text{kg/gTi}$, 密度 $=0.925\sim0.960\text{g/cm}^3$, $MI_{2.3}=0.06\sim0.30$, $MFR=31\sim56$, $BD=0.30\sim0.36\text{g/cm}^3$
住友 CN1047088	$\text{Ti}(\text{OBu})_4 \cdot \text{Si}(\text{OEt})_4$ 负载于 $50\mu\text{m}$ 粒径的交联 PS 球粒上, 再用 BuMgCl 及 DIBP 处理, 组成为: $\text{Mg}_{17.2}\text{Ti}(\text{OR})_{4.0}\text{Cl}_{33.4}(\text{ED})_{0.5}$	乙烯-丁烯-1 气相共聚, 乙烯分压 0.66MPa , 80°C , 2h , 活性为 35kg/gTi , 密度 0.921g/cm^3 , $BD=0.46$, $MI=0.98$, $MFR=27.5$
U. C. C. USP4892853	$\text{VCl}_3 \cdot \text{THF}$ 络合物载于 SiO_2 上, 并以 DEAC 、七氯丙烷处理得催化剂, V 含量 1.3%	乙烯-己烯气相聚合, $\text{AlEt}_3/\text{V}=49.2$, 乙烯分压 1.5MPa , 活性为 3.6kg/g 催化剂, $BD=0.31\text{g/cm}^3$, $MI=0.30$, $MFR=97\sim102$
三井 CN1039031	$\text{MAO} + \text{SiO}_2 \rightarrow + \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 \rightarrow$ 催化剂, Zr 含量 $7\text{mmol}/100\text{gSiO}_2$	乙烯气相聚合, 0.8MPa , 80°C , 1h , 活性为 $17260\text{kgPE}/\text{mmolZr}$, $BD=0.46\text{g/cm}^3$, $M_w/M_n=2.6$
BP CN881080993	二(2-甲基)戊醇镁己烷溶液, 加到 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Ti}(\text{PrO})_4 \cdot \text{PhSi}(\text{OEt})_3$ 己烷溶液中, $\text{Ti}/\text{Mg}=0.12$, $\text{Cl}/\text{Mg}=2.02$, $D_m=35\mu\text{m}$, $D_m/D_n=1.4$	经预聚后, 用于乙烯均聚或与丁烯-1 共聚, $85\sim95^\circ\text{C}$, $MI=2.1\sim5$, 密度 $=0.918\sim0.959\text{g/cm}^3$
BP CN8610707042	① Mg 粉、 I_2 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Ti}(\text{PrO})_4$ 在庚烷中用 BuCl 滴加。催化剂组成: $\text{Mg}_{3.7}\text{Ti}(\text{OPr})_2\text{Cl}_{3.5}$ ② H_2O 处理	经预聚, 乙烯-丁烯-1 气相聚合; 85°C , 0.56MPa , 产物含 $13\times 10^{-6}\text{Ti}$, 密度 0.918g/cm^3 , $BD=0.33\text{g/cm}^3$, $MI=5$, $MFR=3.8$
BP USP4642328	BuMgOct 、 DIAE 于 50°C 下滴入 $t\text{-BuCl}$, 得球形 MgCl_2 , $D/d=1.2$, $D_n/D_m=1.2$, $D_m=33\mu\text{m}$, 在 DIAE 和 DECA 存在下, 加 $(\text{PrO})_2\text{TiCl}_2$, 催化剂 $D_m=35\mu\text{m}$, $D_m/D_n=1.3$	经预聚, 乙烯-4-甲基戊烯-1 气相共聚, 80°C , 分压 0.22MPa , 产物含 $25\times 10^{-6}\text{Ti}$, 密度为 0.920g/cm^3 , $BD=0.40\text{g/cm}^3$, $MI=1$, $D_m/D_n=1.7$, $D_m=510\mu\text{m}$
BP CN1037157	① Bu_2Mg 、 DIAE 己烷溶液, 用 $t\text{-BuCl}$ 滴加, 球形载体 $D_m=21\mu\text{m}$, $D_m/D_n=1.4$; ② 加入正己醇处理; ③ 加 EB 处理; ④ 加 TiCl_4 处理; ⑤ 再用 TiCl_4 处理。催化剂 $D_m=21\mu\text{m}$, $D_m/D_n=1.4$, $\text{Ti}/\text{Mg}=0.065$	经预聚合, 可用于乙烯、丙烯均聚及乙丙、乙丁、丙丁、乙丙-2-甲-1,5-己二烯共聚
Mitsui USP4525547	MgCl_2 溶于 2-乙基己醇-癸烷中, 加入 EB , 滴入到 TiCl_4 中, 再用 TiCl_4 处理。催化剂含 $4.8\%\text{Ti}$, $59\%\text{Cl}$, $18\%\text{Mg}$, $d=4.0\mu\text{m}$, 表面积 $48\text{cm}^2/\text{g}$	催化剂先用丙烯处理, 然后用乙烯-己烯预聚, 乙烯-己烯气相共聚, 80°C , 1.0MPa , 活性 $209\sim418\text{kg/gTi}$, 密度 0.930g/cm^3 , $BD=0.43\text{g/cm}^3$, $MI=0.95$, 粒径 $350\mu\text{m}$

* MI —熔融指数; MFR —熔流比; BD —堆密度; D_m —重均粒径; D_n —数均粒径。

注塑,光学性能和机械性能较差,不能广泛用于生产薄膜。

1.2 钛系催化剂

钛化合物是烯烃聚合领域被最广泛研究和应用的主催化剂成分^[4,5]。大量研究表明以钛化合物为主催化剂需要一个镁化合物(如 MgCl_2 等)载体或作为活化组分,以得到高活性。为了使催化剂具有一定的粒度和良好的流动性,可将钛化合物和镁化合物负载于流化性好的球形 SiO_2 或 PE 和交联 PS 等有机载体上^[6~10]。上表列出了一些专利文献制备催化剂的方法和所得产物性能。

将主催化剂组分 $\text{TiCl}_x(\text{OR})_{n-x}$ ($n=3$ 或 4) 和 MgCl_2 溶解于给电子体试剂中形成络合物,与 SiO_2 混合,除去过量的给电子试剂后形成良好流动性催化剂,这是一种简便而常用的方法。所用的给电子体是醚、酯、酮、胺类等能同时溶解钛和镁化合物^[10]的试剂。用一系列醚类比较表明,乙烯气相聚合活性与制备催化剂所用试剂的沸点有关。沸点一般低于 120°C 为宜,常用的是 THF。当使用 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 、 MgO 、 MgBu_2 、 BuMgBr 等不含氯基的镁化合物时,体系中还需加入能提供氯基来源的化合物。使用 PE 和交联 PS 等有机载体代替 SiO_2 的明显优点是可以减少产品的灰分含量。制备催化剂时加入少量低分子量的聚合物(如聚异丁烯、聚乙烯蜡),可以减少产品细小粒子的含量^[11]。

乙烯气相聚合催化剂与一种乙烯二聚催化剂结合,能在气相反应器中使乙烯二聚和乙烯与二聚物共聚同时进行^[12]。 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 是一种可用于乙烯二聚催化剂。用 THF 溶解 TiCl_3 、 0.33AlCl_3 和 MgCl_2 沉渍在 SiO_2 上并经烷基铝处理得到的组成为 $\text{Mg}_3\text{TiCl}_{10}(\text{THF})_8$ 的催化剂,与 $\text{Ti}(i\text{-BuO})_4$ 的异戊烷溶液一起连续加入流化床反应器中。反应器中乙烯二聚生成的丁烯-1 含量依赖于 $\text{Ti}(i\text{-BuO})_4$ 的进料速率。由二聚产生丁烯-1 的选择性超过 85%,在生成的丁烯异构体中丁烯-1 的选择性超过 95%。调节 $\text{Ti}(i\text{-BuO})_4$ 的进料速率,可制备密度从

$0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 范围的 LLDPE。这一方法不需共聚单体,简化了聚合工艺,降低了生产成本。但 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 加入量较高,产品灰分含量偏高。

值得一提的是由 Salajka^[13,14] 等人研制的单一相催化剂。其方法为在庚烷中用 TiCl_4 浸渍经烷基铝处理过的 SiO_2 ,然后用有机镁试剂处理,所得固体催化剂无需加助催化剂即可单独用于乙烯均聚和共聚,可免去添加助催化剂的工艺。

除以上以 SiO_2 和聚合物为载体的方法外,以镁化合物单独作为载体的方法也常被应用。能否顺利用于气相聚合关键在于控制催化剂颗粒的形态、粒度和活性。高活性催化剂是通过过渡金属化合物与镁化合物(如氧化物、氢氧化物、醇盐、羟基氯化物或氯化物等)研磨、沉淀、浸渍,或有机镁化合物还原过渡金属化合物而得。催化剂或载体的形态可在制备过程中控制。

反应法可运用各种技术来达到制备良好性能催化剂的目的。如金属镁粉在 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 存在下与 RCl 反应,生成 $\text{MgCl}_2\text{TiCl}_x(\text{OR})_{3-x}$ 固体催化剂。再用少量 H_2O 处理催化剂可使聚合初活性降低,产品中微粒含量显著减少^[15]。又如 R_1MgR_2 在 DIAE(二异戊醚)存在下,用 $t\text{-RCl}$ 滴加,制得长短轴比低、粒度分布 $D_m/D_n < 2$ 甚至达 1.1 的球形 MgCl_2 载体。再用 $\text{TiCl}_x(\text{OR})_{4-x}$ 浸渍后,得到具有与载体同样形态的催化剂^[16,17]。用可溶解的醇镁溶液逐渐加入到 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{PrO})_4$ 溶液中,也可得到球形的催化剂^[18,19]。

1.3 钒、锆系催化剂

表1中也列出用钒化合物和锆化合物作主催化剂乙烯气相聚合的例子。 VCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 $\text{V}(\text{acac})_3$ 等钒化合物可与给电子试剂形成络合物沉渍在 SiO_2 载体上^[20],再经烷基铝和多氯代烷处理,制得用于气相聚合的催化剂。多氯代烷的加入可提高活性中心的稳定性,增加催化活性。钒系催化剂可用于制备高、中、低密度 PE。由于钒化合物在与助催化剂反应过程

中生成多种价态的络合物,形成多种活性中心的催化体系,特别适宜于生产宽分子量分布的产品。产品的熔流比 MFR 可大于100。

Kaminsky^[21]在80年代初报道了用二茂基氯化锆和甲基铝氧烷(MAO)在甲苯溶液进行烯烃聚合。这个催化体系具有非常高的催化活性,可达 $2.5 \times 10^7 \text{ gPE/gZr}$ 。各种 Ti、Zr、Hf 的二茂基化合物已被大量研究。改变配位基的结构可以制备等规、间规和无规的聚丙烯。这种均相催化剂的特点除活性高外,产物分子量分布窄(一般在2左右),烯烃间的共聚性能好,共聚单体链节在分子链上形成无序分布^[22],特别适宜于 LLDPE 和弹性体的制备,是一种很有发展前途的催化体系。近年来出现将其制备成固体催化剂的研究^[23]和专利^[24]。一般方法是在甲苯溶液中先将 MAO 负载于 SiO_2 上,然后再用 Zr 化合物的甲苯溶液处理。

使用多元主催化剂是改性催化剂的方法之一。用不同的 Ti、V、Zr 化合物组合来制备催化剂。如单以 TiCl_4 作主催化剂,可能使聚合初活性太高,可用 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 来调节。也可利用不同主催化剂活性中心的链增长速率 K_p 和链转移速率 K_t 的差别,增宽产物的分子量分布。

2 预聚合

单以镁化合物为载体的高活性催化剂由于本身的流动性欠佳,粒度小,直接用于烯烃气相聚合有困难。此外,这些催化剂具有的高活性一方面可能引起反应失控,产生热点而导致聚合物在反应器壁上沉积、结块,另一方面可能使催化剂颗粒破碎,生成具有活性的微粒容易被气流夹带出反应区,堵塞管道。这是许多淤浆聚合催化剂不能直接用于气相聚合的原因之一。

为解决这些问题,一是将过渡金属化合物和镁化合物负载于具有良好流动性、粒度分布窄的球形多孔 SiO_2 、 Al_2O_3 或惰性的 PE 和交联 PS 载体上。另一种方法是在催化剂制备中控制颗粒粒度及分布的基础上,通过预聚合,在催化剂颗粒上形成一定量的聚烯烃,然后再用这种

具有活性的预聚物进行气相聚合。

预聚合可以以气相或淤浆的方式进行,以淤浆方式为最常用。预聚条件选择要比常规聚合和缓。聚合温度 $\leq 70^\circ\text{C}$, 烷基铝用量低,烷基铝与过渡金属比 < 10 , 烯烃浓度低,聚合时间长达数小时至十几小时。这一和缓的条件是为了避免颗粒在预聚过程中破碎和催化剂失去活性。聚合产率要视所用催化剂的特性而定,以能顺利进行后阶段气相聚合为准,通常为每克催化剂生成数克至数百克聚合物。太高的预聚产率,使处理装置体积大,且气相聚合的投入产出比太低,从经济效益角度看合算。

预聚合主要作用一是提高催化剂的粒度和流动性,减少催化剂细颗粒在加料管道和反应器上附着;其次是减少催化剂颗粒在聚合过程中宏观破碎而分离出细小粒子的可能性,使产品更好地保持原催化剂颗粒的形态;三是减少颗粒在聚合初期容易产生的过热现象。另外,预聚合也能改进催化剂的活性^[25]和动力学^[26]行为。

为了更好地在气相聚合中保持颗粒的形态,在预聚合中或得到预聚物后加入由烷基铝-卤代烷基铝或烷基铝-烷氧基硅混合物组成的所谓球形保护剂^[27~29]。

3 聚合动力学

Ziegler-Natta 催化烯烃聚合动力学可呈现为各种不同的类型^[30]。聚合的实施方式也对表观动力学有强烈的影响。同一催化体系在相似的聚合条件下,淤浆聚合可能表现为平稳型或渐升缓降型,但在气相聚合中则可能变为衰减型。

图1为 Spitz 等人^[31]用一系列 $\text{TiCl}_4/\text{ED}/\text{MgCl}_2$ 高活性催化剂在各种外加酯条件下进行乙烯淤浆和气相聚合的比较结果。曲线 II 和 III 是淤浆聚合,曲线 I 是气相聚合。Jejelowo^[32]使用由 $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ 与 SiCl_4 反应生成 MgCl_2 沉积在 SiO_2 上、再用 TiCl_4 处理所得的催化剂进行乙烯的淤浆和气相聚合,作者实验室用经预聚

合的负载型催化剂^[33]进行乙烯均聚和乙烯-丁烯-1共聚也呈现类似的行为。

Jejelowo 认为,气相聚合动力学与淤浆聚合的差别是由于活性中心失活情况不同所致。因为助催化剂烷基铝在催化剂表面浓度的差异致使 Ti^{4+} 还原的速度和程度不同;气相聚合中由于聚合热扩散受阻,使粒子的温度升高,导致气相聚合受烷基铝还原 Ti^{4+} 的副产物的抑制。具体表现为气相聚合温度提高(50→80℃),活性下降。用低还原性的 IPRAL(由 $Al(i-Bu)_3$ 与 Isoprene 反应而成)代替还原性强的 $AlEt_3$, 气相聚合则变为平稳或缓降型。

通过调节催化剂的组分、提高催化剂的粒度、添加适当的试剂和助催化剂,有可能使气相聚合的表观动力学较为平稳,有利于聚合反应的控制。目前对高效催化剂气相聚合动力学的研究比之于淤浆聚合还较少,气相聚合的微观过程尚需进一步的详细研究。

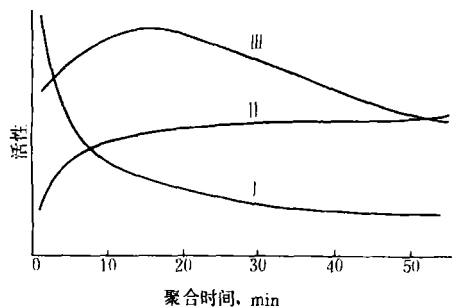


图1 乙烯气相聚合动力学与淤浆聚合的比较

4 参考文献

- 1 陈乐怡.合成树脂与塑料.1992, 9(1): 45
- 2 伍正谅,邵筑华,马燕. Ibid, 1992, 9(1): 58
- 3 杨君豪. Ibid, 1991, 8(1): 69
- 4 Boor Jr J. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, New York: Academic Press, 1979
- 5 林尚安,于同隐,杨士林,焦书科.配位聚合,上海科技出版

社,1988

- 6 U. C. C. USP 4684703, 1987
- 7 U. C. C. USP 4585840, 1986
- 8 住友. CN 1047088, 1990
- 9 U. C. C. USP 4521573, 1985
- 10 U. C. C. USP 4427573, 1984
- 11 BASF. USP 4845177, 1989
- 12 U. C. C. CN 86101889, 1986
- 13 Salajka Z, et al. J. Polmer Sci, Polymer Chem, 1990, 28: 1651
- 14 Salajka Z, et al. GB 2189252, 1987
- 15 BP. CN 86107042, 1987
- 16 BP. CN 1037157, 1989
- 17 BP. USP 4642328, 1987
- 18 BP. CN 1033385, 1989
- 19 Mitsui. USP 4525547, 1985
- 20 U. C. C. USP 4892853, 1990
- 21 Sinn H, Kaminsky W. Adv. Organomet. Chem, 1980, 18:99
- 22 Kaminsky W. Catalytic Polymerization of Olefins. Edited By Keii T, Soga K. Tokyo: Elsevier and Kodansha, 1986, 293
- 23 Chien J C W, He D. J. Polym. Sci., Polym. Chem, 1991, 29:1603
- 24 三井石化. CN 1039031, 1990
- 25 Yano T, Inoue T, Ikai S. Makromol. Chem., Rapid Commun, 1986, 7:495
- 26 张科,唐士培.石油化工.1989, 18:581
- 27 阿托化学公司. CN 87104796, 1988
- 28 阿托化学公司. CN 86108228, 1987
- 29 阿托化学公司. CN 1030084, 1989
- 30 Tait P J T. Catalytic Polymerization of Olefins. Edited by Keii T, Soga K. Tokyo: Elsevier and Kodansha, 1986, 305
- 31 Spitz R, Brun C, Joly J F. Catalytic Olefin Polymerization. Edited by Keii T, Soga K, Tokyo: Kodansha and Elsevier, 1990, 117
- 32 Jejelowo M O, Bu N, Lynch D T, Wanke S E. Ibid, 39
- 33 林尚安,王海华等. 高分子学术论文报告(预印集). 长春: 1992, 20

(下转第247页)

3 结论

胺肟螯合纤维是近几年发展起来的新材料,现在正向完备化和多样化发展,以适应不同的使用环境和特殊条件要求。它比以前的螯合剂性能好,可应用于提取、回收和纯化某些贵重金属和重金属离子,节约资源,保护环境。但其吸附容量还较低,价格也较常规离子交换树脂高,需要进一步发展高吸附容量的胺肟螯合纤维,深入开发它的潜在应用价值。

4 参考文献

- 1 K Sugasaki, et al. Sep. Sci. Technol, 1981, 16(9): 971
- 2 P H. Koske, et al. Sep. Sci. Technol, 1988, 23(12&13): 1929
- 3 Takahiro Hirotsu, et al. Sep. Sci. Technol, 1988, 23(1-3): 49
- 4 F Vernon and T W Kyffin. Anal Chim Acta, 1977, 94: 317
- 5 H Omichi, et al. J. Polym. Sci., polym. Chem. Ed, 1982, 20: 521
- 6 H Omichi, et al. Sep. Sci. Technol, 1985, 20(2&3): 163
- 7 H Omichi, et al. Sep. Sci. Technol, 1986, 21(3): 299
- 8 H Omichi, et al. Sep. Sci. Technol, 1988, 23(10&11): 1133
- 9 H Omichi, et al. Sep. Sci. Technol, 1987, 22(4): 1313
- 10 Kyoichi Saito, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1990, 39: 2153
- 11 Yoshiaki Kobuke, et al. Ind. Eng. Chem. Res, 1990, 29: 1662
- 12 Charles A. Fetscher, U. S. 1963, 3088798
- 13 Charles A. Fetscher, U. S. 1963, 3088799
- 14 Charles A. Fetscher, U. S. 1964, 3154499
- 15 Masao Mori, et al. Japan 1964, 10590
- 16 S A Inkina, et al. U. S. S. R. 1966, 190521
- 17 F L M Schouteden. Makromol. Chem, 1957, 24: 25
- 18 H Tani, et al. Japan Kokai, 1975, 75-134911
- 19 D' Alelio, Gaetano F. U. S. 1970, 3522141
- 20 Gaylord, Norman G. U. S. 1973, 3740362
- 21 Sumitomo. JP. 1983, 83-49620
- 22 罗兴寅等. 分析实验室. 1984, 5: 52
- 23 J Okamoto, et al. Polym. Prep, 1983, 32(8): 1977
- 24 J Okamoto, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1985, 30: 2967
- 25 付文同等. 海洋学报. 1986, 8(6): 701
- 26 牛春吉等. 稀有金属. 1989, 13(2): 124
- 27 班明昭等. 分析化学. 1989, 17(10): 928
- 28 石洪皋等. 功能高分子学报. 1992, 3(1): 42
- 29 Richard L, Brachy, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1990, 39: 1873

Amidoxime Chelate Fiber

Rao Lei, Shi Honggao

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Summary Chelation can be taken between amidoxime group in amidoxime chelate fiber and some metal ions. The adsorbent has better adsorbability. This paper is outlined the development and usage of all kinds of amidoxime chelate fibers.

Key words Amidoxime, Chelate fiber

(上接第252页)

Gaseous Phase Polymerization of Ethylene with Ziegler - Natta Catalysts

Wu Qing, Wang Haihua

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Summary This paper presents a review concerning the Ziegler - Natta catalysts for gaseous phase polymerization of ethylene and typical methods of preparing the catalysts. The effects of prepolymerization and the differences in apparent kinetics between gaseous phase polymerization and slurry polymerization are also briefly described.

Key words Ethylene, Gaseous phase polymerization, Ziegler - Natta catalyst.