



“十五”国家重点图书

国家科学技术学术著作出版基金资助

烯烃配位聚合催化剂

XITING PEIWEI JUHE CUIHUAJI

及聚烯烃

JI JUXITING

肖士镜 余赋生 著



北京工业大学出版社



“十五”国家重点图书

国家科学技术学术著作出版基金资助

烯烃配位聚合催化剂 及聚烯烃

肖士镜 余赋生 著

北京工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃/肖士镜,余赋生著.
北京:北京工业大学出版社,2002.12
ISBN 7-5639-1185-5

I. 烯... II. ①肖...②余... III. ①烯烃—聚合催
化剂②聚烯烃 IV. ①0643.36②0632.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 080485 号

烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃

肖士镜 余赋生 著

*

北京工业大学出版社出版发行
邮编:100022 电话:(010)67392308

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

*

2002年12月第1版 2002年12月第1次印刷

787mm×1092mm 16开 24印张 421千字

印数:1~2000册

ISBN 7-5639-1185-5/T·192

定价:55.00元

内 容 简 介

聚烯烃是合成树脂中产量最大、用途最广的高分子材料,催化剂则是生成聚烯烃的核心。近20年来,烯烃聚合用的 Ziegler-Natta 催化剂取得了迅猛发展,并已成为高分子科学中的一门新兴学科。茂金属催化剂及后过渡金属催化剂取得的重大突破,更加开拓了烯烃聚合的研究领域,打开了聚烯烃工业生产的新局面。本书是系统介绍烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃等方面最新信息的一部学术专著。目前,国外、国内尚缺乏这样内容丰富而新颖的同类著作。本书包括催化剂合成的过程和机理、给电子体的作用和机理、催化剂与聚烯烃结构和性能的关系、活性中心的性质以及催化剂和聚烯烃的多种表征方法等,内容涉及高分子化学、高分子物理、物理化学、催化理论、结构化学等学科的基本理论和应用技术,以及学科间的交叉。书中主要材料源于20世纪80年代以来有关催化剂的最新进展和作者毕生的实践经验,集理论、生产、应用于一体,相互关联有序,并引用了大量有实用价值的参考文献。

本书适用于从事高分子科学研究的科技人员,有关大专院校的师生和研究生,有关企业、生产单位中的科技人员。

作者简介



肖士镜 男,1929年生。中国科学院化学研究所研究员。1953年山西大学化工系毕业后,在中国科学院长春应用化学研究所从事稀有元素和铀氟化物化学等方面的研究工作。20世纪60年代在中国科学院化学研究所参加原子能任务的攻关研究,有2项研究成果于1978年获得中国科学院重大成果奖。从70年代初起,在化学所一直从事烯烃配位聚合 Ziegler-Natta 催化剂和烯烃聚合反应的研究,成为我国最早从事该领域研究的主要科学家之一。多年担任课题组长和研究室主任,在他主持和参与下,研究开发成功了多种技术性能先进的催化剂,获得4项发明专利权,完成了国家“六五”、“八五”和“九五”重点科技攻关项目4项。开发研究成果中有5种催化剂已先后转化为生产力。CS-1型和CS-2型(球型)高效催化剂已经在国内和国外的聚丙烯生产装置中广泛应用。1991年以来,高效催化剂累积产值已超过5亿元。

在基础研究方面,对催化剂的形成、结构与性能的关系,烯烃聚合机理等基础理论性问题进行了比较系统深入的研究,取得了一些创新成果。80年代以来在国内外重要刊物上发表论文50余篇,11次在国际学术讨论会上发表论文12篇,受到国内、外同行的广泛关注。

80年代以来,开发应用研究成果获得中国科学院科技进步一等奖2项(排名第一),国家科技进步三等奖1项(排名第二),中石化科技进步三等奖1项;辽宁省科技进步一等奖1项(排名第二);基础研究成果获得中国科学院自然科学二等奖1项(排名第一)。

1992年起享受政府特殊津贴。曾任《催化学报》编委,《合成树脂与塑料》编委会副主任、编委会顾问,辽宁省营口市高分子化学研究所名誉所长。参与《烯烃双烯烃配位聚合进展》一书的编著工作(1998科学出版社版)。



余赋生 男,1923年生。1948年毕业于暨南大学理学院,1956年至原苏联列宁格勒科学院在分子物理方面进修和参加研究工作,1961年在高分子研究所工作和进修。1949年至今在中国科学院长春应用化学研究所工作,历任

课题组长、室主任、研究员等。现为中国科学院化学研究所聚烯烃研究开发基地学术委员。在他从事高分子科学研究的 50 余年中,取得了丰硕的科研成果,荣获国家、院、部级奖 11 项,为企业创利税 3 584 万元,创汇 4 945 万美元,发表论文及专著 135 篇。他的研究领域有橡胶、塑料、纤维及实验室重点建设。在国内首先研究成 7 种高分子测试仪,推动了高分子物理科学的研究。其中电子拉力试验机已建专业厂生产;创建的有机玻璃低温聚合新工艺,解决了困扰我国航空有机玻璃生产长达十余年、经两次会战尚未能解决的技术难关,此工艺现仍在应用,已装配飞机三万余架;提出橡胶屈服与缠结关系的新概念,使我国产量最大的燕山牌顺丁橡胶的质量已达到世界名牌日本 BR-01 的水平;研制成功的超高压输电线路间隔棒的阻尼减震关键材料,填补了国内空白,该材料产品是能源部和水电部惟一指定产品,并成功地应用在大亚湾、秦山核电站和贵昆及辽长哈等 50 000 多公里骨干超高压输电线路中,社会和经济效益都很显著。配合燕山石化公司完成“七五”2 项及“八五”、“九五”各 1 项国家攻关项目。培养了一批青年科学家,其中不乏研究所和研究院领导及中国科学院一等奖和洪堡奖学金获得者。

共发表学术论文 130 多篇和科学专著多部,并参加了《中国大百科全书》化学卷的编写工作。

序

整个 20 世纪是高分子科学大发展的时代。自施陶丁格确立了高分子的概念,高分子物质在人类社会中各方面的应用日益广泛,高分子科学成了 20 世纪在自然科学中发展最快、影响人们生活和工业建设最大的事业,并给社会经济带来诸多丰采。

上一个 100 年,化学科学的进步与发展常可用核酸结构的确定、碳 60 和高临界温度超导体的发现、纳米科技的登场、不对称合成的发展等等划时代的成就作为代表。然而到目前为止,上述各种成就仍多属认识自然的范畴,其科学价值大于社会价值。高分子科学则不然,它一出现就和应用、生产紧密结合,科学研究的每一步骤都和工业生产融为一体。以人工合成或曰人造材料来说,高分子化合物的工业产量已居第一位,世界每年生产的各类高分子产品数以千万吨计。

在众多的高分子化合物品种中可谓百花齐放,百家争鸣,但是用途最广、最大,产量最高的则非聚烯烃类莫属,世界年产量也是以千万吨计!在这庞大的工业后面,又是无穷尽的基础研究和应用研究。自从齐格勒(Ziegler)和纳塔(Natta)在 20 世纪 50 年代成功地把烯烃类化合物聚合成高分子物质以来,科学家就不断地在探索这个聚合过程的奥秘,发表了千万篇研究论文,各国也都在建设生产此类高分子的工业,若说是工业发展史上的一大奇观,也不为过。

聚烯烃类高分子的发明和发展,尤其是齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化体系的发明和发展,说明一种具有重大理论和应用意义的科学领域,其生命力是十分强大的。成千上万篇研究论文,多种总结性的专著相继出版,成为 20 世纪化学科学中的一朵奇葩。

近日由肖士镜教授和余赋生教授合著的《烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃》一书即将付梓,有幸翻阅初稿,颇觉新颖,收获甚多。肖、余二位先生在中国科学院从事高分子科学研究都已逾四十年。赋生先生早期对高分子物理研究贡献甚多,近 20 年又对聚烯烃的结构性能做了深入探讨,并密切与工业生产结合;士镜先生则一生从事聚烯烃之研究,尤其在 $MgCl_2$ 催化体系方面建树颇多,且常与赋生先生深入工厂,在管道、反应器、实验室中爬上爬下,并邀我同去体验过一次,令我大开眼界,收获颇多。赋生先生每来北京必与我畅谈他的研究收获,使我受益匪浅。

如今,读了《烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃》更对这个庞大的科学领域有了进一步的了解。回顾 50 年前大家都对这个划时代的发明感过兴趣,我也曾稍有涉

猎。我则渐行渐远,而肖、余二君则渐行渐近,摆在面前的这部专著令我敬佩不已。书中对 Zeigler-Natta 催化聚合体系的论述着重于近 20 年的高效催化剂的介绍,即以 $MgCl_2$ 为载体的非匀相高效催化体系和以茂金属等为主的匀相催化体系的论述,从催化剂的结构到催化聚合反应过程、机理,产物结构、性能诸多方面详细讨论,是目前国内惟一的一部这个领域的专著。书中融入了肖、余二位多年的辛勤劳动和他们对这个科学领域的热爱。对于从事这个研究领域的同行,以及对此学科的爱好的都将令人欢欣的。肖、余二君嘱余为此书作序,序则不敢,写些感想也是一种愉悦。纵观 50 年来千篇万篇研究论文以及把人们都包围起来的聚烯烃产品,且不谈白色污染,那是一种社会问题,似与聚烯烃本身关系不大!谁能不对这个研究领域的成就感到兴奋呢。

切五车

2002 年 12 月于北京中关村

前 言

烯烃配位聚合催化剂是高分子科学的一个重要研究领域,也是聚烯烃生产发展的基础。这方面的研究和进展一直受到科学界和工业界的关注和重视。近20年来,烯烃聚合 Ziegler-Natta 催化剂已迅速发展成为高分子科学中一门新兴学科,近年来茂金属催化剂及后过渡金属催化剂取得的重大突破和进展,更开拓了烯烃聚合反应研究和聚烯烃工业生产的新局面。及时地总结介绍此领域的研究成果及发展动态(包括国内创新研究成果),使从事聚烯烃研究的科技工作者、高校师生等广大读者对这一学科和行业领域的发展情况有所了解,将有利于进一步推动我国在该领域科学研究和工业生产的发展。

本书主要介绍国内外近20年来聚烯烃催化剂和聚烯烃科学研究及应用的发展概况,包括作者的研究成果,并着重介绍近年来的新进展。

本书内容主要包括催化剂合成过程机理、给电子体的作用机理、催化剂和聚烯烃结构与性能的关系,以及聚烯烃表征方法等科学问题,涉及高分子化学、结构化学、高分子物理、物理化学、催化理论等诸多学科的基本理论和应用的交叉。

关于茂金属催化剂和后过渡金属催化剂的研究进展情况,近年来国内外众多期刊或论文集上刊载了大量综述文章,而且最近出版了一本专著《茂金属催化剂及其烯烃聚合物》,对茂金属催化剂和后过渡金属催化剂作了系统而全面的介绍。为避免不必要的重复,本书仅在第一章中对茂金属和后过渡金属催化剂作一概述,但在第七章中对有良好应用前景的载体型茂金属催化剂作了比较详细的综述。

当前,聚烯烃工业生产上使用的高效催化剂主要有两类: MgCl_2 载体型高效催化剂和 SiO_2 或 $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ 载体型高效催化剂。这两类催化剂分别在第二章和第三章综述。主要介绍载体 MgCl_2 和 SiO_2 的结构和作用、载体催化剂各组分之间的相互作用、载体型催化剂的合成方法以及结构与性能的关系等研究成果。常规 TiCl_3 催化剂和络合型催化剂工业上已很少采用,只在第一章中作一简要介绍。给电子体是高效载体催化剂体系中不可缺少的组分,在 Ziegler-Natta 催化剂的更新换代进程中起着关键作用。第四章中评述了内、外给电子体的作用及作用机理,单酯和双酯的比较,烷氧基硅烷的影响,以及内、外给电子体及给电子体搭配的研究新成果。新 1,3-二醚是新发现的具有多功能的一类给电子体。近年来由二醚作为内给电子体的高活性催化剂的性能特点令人瞩目,第五章中对 1,3-二醚结构特点及其与催化剂性能的关系作了概述。

催化剂和聚合物的形态是聚烯烃工业界十分关注的问题,本书在第六章介绍

了形态“复制”现象和影响催化剂形态的因素,以及为改善聚合物形态而进行预聚合的作用。生产双峰或宽相对分子质量分布聚合物的催化剂和由乙烯合成LLDPE的双功能催化剂体系是20世纪80年代以来发展起来的新型催化剂体系,这个体系以及氢在丙烯聚合中的活化作用都是有重要理论意义和实用价值的研究成果,在第八章进行了综述。

本书对聚烯烃树脂的结构形态与性能表征,聚烯烃改性,以及聚烯烃树脂的应用等在第九章至第十三章中作了比较详细的介绍和论述。

第九章对红外光谱的基本原理和实验技术作了简单的介绍,并着重说明红外光谱在聚合物分析工作中的应用。同时,介绍了作者自己用傅里叶变换红外光谱研究乙丙共聚物(包括无规及嵌段共聚)的几则实例。

我国用原子力显微镜开展研究工作还是最近几年的事,因此有必要把这门新技术进行推广和应用。第十章介绍了电子力显微镜的基本工作原理、工作用途、工作模式和力-距离曲线等。不仅仅介绍文献上用原子力显微镜研究聚乙烯、聚丙烯的工作,还介绍了作者自己的研究工作,即将原子力显微镜研究用于淤浆法、固-气相法和气相法生产的丙烯-乙烯嵌段共聚物的聚合过程,并对橡胶粒子在聚丙烯基体中的分散情况进行了研究。

第十一章着重介绍核磁共振近十几年来在研究工作中的发展近况。重点论述了聚乙烯、聚丙烯及共聚物的 ^{13}C NMR波谱解析,并对聚合物的构象与界面、固体高分辨理论和应用以及二维实验技术在聚烯烃上的应用,从非常实际的角度讲述了有关概念、理论及实验方法,另外还列举了典型的应用实例。

添加剂又称助剂,是高分子加工工业不可缺少的一种添加物。高分子的应用和发展离不开添加剂的发展,添加剂的发展扩大了高分子的应用范围,延长了高分子的使用寿命,降低了高分子的生产成本。添加剂的发展和高分子结构的深入研究以及高分子的应用开发是相辅相成的。聚丙烯、聚乙烯及其共聚物的开发都离不开添加剂,首先离不开抗氧化剂(包括主抗氧化剂和辅抗氧化剂)、金属钝化剂、成核剂、过氧化物降解剂、抗静电剂、发泡剂和着色剂等。第十二章对此作了重点介绍。

目前,对于无规共聚物的研究已经从宏观深入到微观,包括分子内和分子间的不均一性的研究。对于丙烯和乙烯嵌段共聚物的研究,其重点是在丙烯-乙烯贯穿共聚中是否真正存在长嵌段共聚,以及橡胶粒子在基体中的存在情况。第十三章对于无规共聚物主要介绍Flory的熔点平衡理论,乙烯- α -烯烃无规共聚物分子内和分子间的不均一性以及用新型催化剂和新型工艺合成的PP-R管材、乙烯-苯乙烯互聚物和乙烯-辛烯共聚物的结构和物性。对丙烯-乙烯嵌段共聚物,主要介绍笔者自己的研究工作,并介绍丙烯-乙烯嵌段共聚物的庚烷可溶物与不可溶物的结构,以及通过升温淋洗法把目前有争议的PP-PE结构搞清楚。

我们长期从事烯烃配位聚合 Ziegler-Natta 催化剂的基础应用研究和开发工作以及聚烯烃树脂的物性结构研究和表征工作,迄今仍一直坚持,从未间断,并经常与生产实际保持着联系。这对本书选题和完成写作很有帮助。在撰写过程中,我们注意尽量避免与其他专著有不必要的重复。

总之,本书对催化剂和聚烯烃进行了较系统的介绍和论述,提供有关 Ziegler-Natta 催化剂和聚烯烃研究成果的基本状况和应用新进展的信息,可供读者对这一学科和行业领域的现状、水平、存在问题及发展趋势有所了解。本书所引用的文献绝大部分是国内公开刊物或论文集近年来发表的资料,便于读者查阅。

本书第一章至第八章由肖士镜撰写;第九章至第十三章由余赋生及合作者撰写(第九章由汪冬梅、曾广赋、余赋生撰写,第十章由余赋生、傅俊撰写,第十一章由蒋子江、余赋生撰写,第十二章和第十三章由余赋生撰写)。

感谢中国科学院京区老科技工作者协会编辑出版部朱尚廉主任的组织工作;感谢北京工业大学出版社的编审张瑚女士,她为本书付出了辛勤劳动,尤其为肖士镜先生做了整理手稿的大量工作,没有她的诚挚帮助和艰苦努力,本书就不可能按时出版。在此仅向朱、张二位表示我们的衷心感谢!

对于国家科学技术学术著作出版基金的资助,谨致诚挚的谢意。

特别感谢胡亚东教授为本书作序。

我们水平有限,书中难免有错误和不妥之处,敬请读者指正。

肖士镜 余赋生

2002年12月

目 录

| | |
|--------------------------------------------------------|----|
| 第一章 烯烃聚合 Ziegler-Natta 催化剂发展概况 | 1 |
| § 1 Ziegler-Natta 催化剂 | 2 |
| 1.1 常规 TiCl_3 (第一代) 催化剂 | 2 |
| 1.2 络合型 (第二代) 催化剂 | 4 |
| 1.3 载体型高效催化剂 | 5 |
| § 2 茂金属催化剂 | 7 |
| § 3 非茂金属烯烃聚合催化剂 | 8 |
| § 4 后过渡金属催化剂 | 10 |
| 4.1 后过渡金属催化剂的特点 | 10 |
| 4.2 后过渡金属催化剂的结构及催化性能 | 10 |
| 4.3 铁、铝络合物的烯烃聚合性能 | 12 |
| 4.4 载体型后过渡金属催化剂 | 13 |
| 参考文献 | 14 |
| 第二章 MgCl_2 载体高效催化剂 | 17 |
| § 1 载体 | 17 |
| § 2 MgCl_2 的结构及作用 | 17 |
| § 3 各组分之间的相互作用 | 21 |
| 3.1 TiCl_4 /给电子体的相互作用 | 22 |
| 3.2 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 的相互作用 | 24 |
| 3.3 MgCl_2 /给电子体的相互作用 | 25 |
| 3.4 MgCl_2 /给电子体/ TiCl_4 的相互作用 | 28 |
| 3.5 Mg-Ti 双金属络合物 | 29 |
| § 4 MgCl_2 载体催化剂的制备 | 30 |
| 4.1 用无水 MgCl_2 为原料的制备方法 | 31 |
| 4.2 球形 MgCl_2 载体 | 33 |
| 4.3 用化学转换法制备 MgCl_2 载体催化剂 | 35 |
| 参考文献 | 43 |
| 第三章 SiO_2 载体催化剂 | 47 |
| § 1 SiO_2 载体的表面特性 | 47 |
| § 2 SiO_2 载体的热活化处理 | 49 |
| 2.1 热活化处理对表面特性的影响 | 49 |
| 2.2 热活化处理对表面形态的影响 | 50 |
| § 3 SiO_2 与 TiCl_4 的反应 | 51 |
| § 4 SiO_2 载体的化学活化处理 | 54 |
| § 5 活化处理的作用 | 56 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| § 6 复合(双)载体催化剂 | 58 |
| 6.1 复合载体催化剂的制备 | 58 |
| 6.2 制备复合载体催化剂的三种类型 | 58 |
| § 7 SiO ₂ 的作用 | 65 |
| 7.1 SiO ₂ 的一般作用 | 65 |
| 7.2 SiO ₂ 表面羟基对复合载体和催化剂 Mg、Ti 含量的影响 | 67 |
| 7.3 SiCl ₄ 处理对含 Ti 量和乙烯聚合活性的影响 | 68 |
| 7.4 复合载体催化剂中 Mg 含量和 Mg/Ti 摩尔比对烯烃聚合活性的影响 | 68 |
| 参考文献 | 70 |
| 第四章 给电子体(Lewis 碱)的作用 | 72 |
| § 1 固体催化剂组分的变化 | 73 |
| 1.1 MgCl ₂ /Di/TiCl ₄ - AlEt ₃ 催化剂体系 | 73 |
| 1.2 不含内给电子体的 MgCl ₂ /TiCl ₄ - AlEt ₃ /De 催化剂体系 | 73 |
| 1.3 含 Di 和 De 的 MgCl ₂ /Di/TiCl ₄ - AlEt ₃ /De 催化剂体系 | 74 |
| § 2 第一步插入立体规整性 | 77 |
| § 3 内给电子体 | 77 |
| 3.1 内给电子体的作用 | 78 |
| 3.2 内给电子体单酯和双酯的比较 | 81 |
| 3.3 不同结构二酯的影响 | 82 |
| § 4 外给电子体的作用 | 82 |
| 4.1 不含内给电子体的 MgCl ₂ /TiCl ₄ - AlEt ₃ /De 体系 | 83 |
| 4.2 等规活性中心的活化 | 83 |
| 4.3 MgCl ₂ /Di/TiCl ₄ - AlEt ₃ /De 体系 | 85 |
| § 5 烷氧基硅烷结构的影响 | 88 |
| 5.1 烷基大小的影响 | 89 |
| 5.2 烷氧基大小的影响 | 90 |
| 5.3 烷氧基数的影响 | 91 |
| 5.4 好的烷氧基硅烷 | 92 |
| § 6 Di 和 De 的相互搭配作用 | 92 |
| § 7 给电子体与烷基铝的相互作用 | 93 |
| 7.1 芳香酯与烷基铝的相互作用 | 93 |
| 7.2 烷氧基硅烷与 AlEt ₃ 的反应 | 94 |
| 参考文献 | 97 |
| 第五章 新型二醚催化剂和氢的活化作用 | 100 |
| § 1 二醚化合物结构对催化剂性能的影响 | 100 |
| § 2 二醚催化剂的结构和性能 | 104 |
| 2.1 二醚催化剂的结构 | 104 |
| 2.2 二醚催化剂的性能特点 | 104 |
| § 3 用二醚做外给电子体 | 106 |
| 3.1 用二醚(De)取代二酯(Di) | 106 |
| 3.2 二醚用做外给电子体的作用 | 107 |
| § 4 氢的活化作用 | 108 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|------------|
| § 5 stopped-flow 技术的应用 | 110 |
| § 6 加氢对相对分子质量和 PP 等规度的影响 | 112 |
| § 7 链的增长 | 113 |
| § 8 氢对烯烃聚合的影响 | 114 |
| 参考文献 | 116 |
| 第六章 催化剂及聚合物形态学 | 118 |
| § 1 复制现象 | 118 |
| § 2 聚合物增长和增长机理 | 119 |
| § 3 影响聚合物形态的因素 | 123 |
| § 4 聚合物结构 | 124 |
| § 5 预聚合 | 125 |
| 5.1 预聚合的作用及作用机理 | 125 |
| 5.2 预聚合对堆密度的提高 | 126 |
| 5.3 预聚合对表观形态的改善 | 127 |
| 5.4 预聚合条件对预聚合和聚合的影响 | 127 |
| 参考文献 | 128 |
| 第七章 载体型茂金属催化剂 | 130 |
| § 1 负载化对茂金属催化剂性能的影响 | 130 |
| 1.1 改善聚合物形态,提高聚合物堆密度 | 130 |
| 1.2 提高聚合物的相对分子质量、等规度和熔点 | 131 |
| 1.3 可用普通烷基铝 AlR_3 ($R = Me, Et, i-Bu$) 代替 MAO 做助催化剂或降低 MAO 用量 | 132 |
| 1.4 增加活性中心的稳定性 | 132 |
| 1.5 Cs 对称茂金属催化剂负载在载体上后,其定向性能发生改变 | 133 |
| § 2 载体型茂金属催化剂的制备方法 | 133 |
| 2.1 载体 | 133 |
| 2.2 负载方法和机理 | 134 |
| 2.3 原位负载法 | 135 |
| 2.4 制备方法对性能的影响 | 137 |
| § 3 不同载体茂金属催化剂 | 137 |
| 3.1 SiO_2 载体茂金属催化剂 | 137 |
| 3.2 Al_2O_3 和 $MgCl_2$ 载体催化剂 | 140 |
| 3.3 聚合物载体催化剂 | 141 |
| 3.4 聚硅氧烷载体催化剂 | 142 |
| 3.5 分子筛载体催化剂 | 143 |
| 3.6 环糊精载体催化剂 | 144 |
| § 4 存在的问题和展望 | 144 |
| 参考文献 | 146 |
| 第八章 双峰聚烯烃催化剂和双功能催化剂 | 148 |
| § 1 双峰/宽 MWD 聚烯烃和双金属催化剂 | 148 |
| 1.1 制备双峰/宽 MWD 聚合物的方法 | 148 |
| 1.2 双金属催化剂 | 149 |
| 1.3 混合茂金属催化剂与 Zeigler-Natta 催化剂 | 151 |

| | |
|------------------------------------------------|------------|
| 1.4 聚合条件对 MWD 的影响 | 154 |
| § 2 双功能催化剂体系 | 156 |
| 2.1 乙烯二聚(齐聚)催化剂 | 156 |
| 2.2 乙烯/ α -烯炔共聚催化剂 | 158 |
| 2.3 双功能催化剂体系 | 160 |
| 参考文献 | 164 |
| 第九章 聚烯烃的红外光谱 | 166 |
| § 1 红外光谱的简单介绍 | 166 |
| 1.1 红外光谱产生的原因、特性和能力 | 166 |
| 1.2 红外光谱的实验技术 | 170 |
| § 2 红外光谱的应用基础及其在聚合物研究中的应用 | 171 |
| 2.1 结构分析 | 171 |
| 2.2 红外光谱的定量分析 | 178 |
| § 3 聚烯烃的红外光谱研究 | 181 |
| 3.1 聚乙烯的红外光谱 | 181 |
| 3.2 聚丙烯的红外光谱 | 190 |
| 3.3 其他单烯烃聚合物的红外光谱 | 199 |
| 3.4 单烯烃共聚物的红外光谱 | 206 |
| § 4 红外光谱在聚烯烃应用中的几则实例 | 212 |
| 4.1 PP、PE 无规共聚物的红外光谱 | 212 |
| 4.2 用淤浆法生产 PP 釜内增韧共聚物的红外光谱 | 212 |
| 4.3 气相法生产 PP 釜内增韧共聚物的 FTIR | 215 |
| 4.4 釜内增韧 PP 共聚物中庚烷可溶物与不可溶物的 FTIR | 216 |
| 4.5 PP 的白色料和微黄色料的 FTIR | 217 |
| 参考文献 | 219 |
| 第十章 原子力显微技术对聚丙烯、聚乙烯及其共聚物的研究 | 222 |
| § 1 扫描探针显微镜概述 | 222 |
| § 2 原子力显微镜的基本工作模式 | 224 |
| 2.1 接触模式 | 224 |
| 2.2 非接触模式 | 224 |
| 2.3 振动模式 | 224 |
| § 3 力-距离($F-S$)曲线、扫描模式的扩展及几种常见的原子力显微技术 | 225 |
| 3.1 力-距离曲线 | 225 |
| 3.2 扫描模式的扩展 | 226 |
| 3.3 几种常用的原子力显微技术 | 227 |
| § 4 原子力显微技术对 PE 的研究 | 231 |
| 4.1 不同密度 PE 组成的 M 和 N 多层薄膜的原子力显微镜研究 | 232 |
| 4.2 接触模式对 M/N PE 多层薄膜横断面的成像 | 232 |
| 4.3 振动模式对 M/N PE 多层薄膜横断面的成像 | 233 |
| § 5 PE 单晶的片层结构、拉伸 PE 和高度取向的 UHMPE 的纤维结构 | 235 |
| 5.1 PE 单晶的片层结构 | 235 |
| 5.2 拉伸 PE 和高度取向 UHMPE 纤维的结构 | 237 |

| | |
|----------------------------------------------------------|------------|
| § 6 拉伸取向 PE 和多孔 iPP 膜(等规聚丙烯)的结构 | 239 |
| 6.1 PE 的薄膜结构 | 239 |
| 6.2 iPP 薄膜的结构 | 240 |
| § 7 用原子力显微技术研究 PP-b-PE 嵌段共聚物 | 241 |
| 7.1 用扫描粘弹性显微技术研究橡胶增韧聚丙烯的形态结构 | 241 |
| 7.2 用 AFM 研究淤浆法生产的 PP-b-PE | 242 |
| 7.3 用 AFM 研究 PP-b-PE 中橡胶颗粒的分布 | 244 |
| 参考文献 | 248 |
| 第十一章 核磁共振在聚烯烃及其共聚物的结构与性能上的表征 | 250 |
| § 1 核磁共振的基本原理及实验技术 | 250 |
| 1.1 什么是核磁共振 | 250 |
| 1.2 核磁共振谱仪的构成 | 251 |
| 1.3 核磁共振的基本实验条件 | 251 |
| 1.4 核磁共振的基本实验方法 | 253 |
| § 2 核磁共振在聚烯烃上的波谱解析 | 258 |
| 2.1 聚乙烯(PE) | 258 |
| 2.2 聚丙烯(PP) | 264 |
| 2.3 烯烃及取代烯烃的 ¹³ C 谱的 δ_c 值经验加和规律 | 268 |
| 2.4 共聚物的结构序列 | 270 |
| 2.5 烯烃共聚物 ¹³ C NMR 谱图解析 | 274 |
| 2.6 乙丙嵌段共聚物的分子结构 | 276 |
| 2.7 几种常见聚烯烃的 ¹³ C NMR 谱图 | 278 |
| 2.8 取代基化学位移方法与半经验方法的结合在聚烯烃上的应用 | 280 |
| § 3 固体高分辨 NMR 谱在分子结构研究中的应用 | 282 |
| 3.1 用固体 NMR 化学位移进行构象分析 | 283 |
| 3.2 用固体 ¹³ C 谱化学位移可研究高分子构象及螺旋结构 | 283 |
| § 4 二维核磁共振在聚烯烃上的应用 | 288 |
| 4.1 一些重要的二维实验技术 | 288 |
| 4.2 常用的二维 NMR 谱 | 289 |
| 4.3 二维核磁共振谱在分子共混体系中的应用 | 291 |
| 参考文献 | 293 |
| 第十二章 聚丙烯、聚乙烯及其共聚物的添加剂 | 295 |
| § 1 添加剂的类型 | 295 |
| § 2 抗氧化剂 | 296 |
| 2.1 PP、PE 及其共聚物的老化机理 | 296 |
| 2.2 主抗氧化剂 | 298 |
| 2.3 辅抗氧化剂 | 299 |
| 2.4 最常用的抗氧化剂 | 300 |
| § 3 光稳定添加剂 | 306 |
| 3.1 二苯甲酮类衍生物 | 306 |
| 3.2 苯并三唑类衍生物 | 308 |
| 3.3 水杨酸类衍生物 | 309 |

| | |
|----------------------------------------------------------|------------|
| 3.4 其他类型有机镍络合物光稳定剂 | 309 |
| §4 金属钝化剂 | 310 |
| 4.1 草酸类衍生物 | 311 |
| 4.2 水杨酸类及酰肼衍生物 | 311 |
| §5 成核剂 | 312 |
| §6 过氧化物 | 314 |
| §7 抗静电剂 | 317 |
| §8 卤素离析剂 | 319 |
| §9 发泡剂 | 320 |
| §10 着色剂 | 320 |
| 参考文献 | 322 |
| 第十三章 乙烯、丙烯为主的无规共聚和嵌段共聚物的结构、性能及应用 | 323 |
| §1 催化剂与聚合工艺的发展推动无规共聚物及嵌段共聚物的发展 | 323 |
| §2 乙烯、丙烯结晶聚合物的熔点降低及熔点平衡 | 324 |
| 2.1 乙烯- α -烯烃共聚物型线性低密度聚乙烯(LLDPE)的熔点 | 325 |
| 2.2 乙烯- α -烯烃无规共聚物序列增长几率 ρ 对 t_m 的影响 | 326 |
| 2.3 乙烯- α -烯烃无规共聚物相对分子质量对 t_m 的影响 | 327 |
| 2.4 不同组成乙烯- α -烯烃无规共聚物的结晶结构 | 329 |
| §3 几种乙烯-丁烯-1 无规共聚物的结构 | 331 |
| §4 丙烯- α -烯烃无规共聚物 | 339 |
| 4.1 丙烯- α -烯烃无规共聚物包装材料 | 339 |
| 4.2 PP-R 管材 | 341 |
| §5 限定几何型催化剂(CGC)与无规共聚物结构 | 342 |
| 5.1 乙烯-苯乙烯互聚物 | 342 |
| 5.2 乙烯-辛烯-1 共聚物 | 344 |
| §6 丙烯-乙烯嵌段共聚物 | 347 |
| 6.1 PP-b-PE 中的庚烷可溶物 | 348 |
| 6.2 PP-b-PE 中的庚烷不可溶物 | 350 |
| §7 高合金共聚物 | 355 |
| 参考文献 | 358 |
| 后记 | 360 |