

聚丙烯釜内合金研究的机遇、挑战与对策

牛慧, 逯丽, 董金勇*

中国科学院化学研究所, 高分子科学与材料联合实验室, 工程塑料重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: jydong@iccas.ac.cn

2008-04-17 收稿, 2008-06-30 接受

中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号: KJCX2-SW-H07)和国家高技术研究发展计划重点项目资助

摘要 以催化合金化(Catalloy)为代表的反应器颗粒技术(RGT)的开发和应用使从反应器内直接合成宽范围的聚丙烯釜内合金(聚丙烯多相共聚物)成为现实, 极大地拓宽了聚丙烯的性能范围, 为其更广阔的应用奠定了基础. 目前, 中国汽车工业的高速发展为聚丙烯釜内合金研究提供了前所未有的机遇, 聚丙烯在汽车塑料中的大范围应用符合汽车材料轻量化和可回收化的发展要求. 然而, 中国聚丙烯釜内合金的基础和工程化研究均处于起步阶段, 能否成功突破国外专利技术封锁、获得自主创新的聚丙烯釜内合金技术, 面临极大挑战. 通过制备高孔隙率氯化镁($MgCl_2$)负载齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)/茂金属复合催化剂, 我们提出了全新概念的聚丙烯釜内合金化学方法; 通过调控催化剂形态与组成、控制聚合反应和优化聚合工艺, 开发了具有自主知识产权的聚丙烯釜内合金的关键技术.

关键词

聚丙烯釜内合金
催化剂
聚合方法
机遇与挑战
对策

聚丙烯是综合性能优良的热塑性聚合物, 自1957年工业化以来, 发展极为迅速, 在汽车、家电、建筑、包装和农业等领域得到广泛应用. 然而, 单一规整的高分子链结构在赋予聚丙烯高强度的同时, 却使其韧性显著降低, 尤其是在低温使用环境. 通过对聚丙烯进行弹性体增韧改性(聚丙烯/弹性体合金, 以下简称聚丙烯合金), 调节弹性体比例以及其组成与结构, 可显著优化聚丙烯性能, 大大拓宽其性能范围, 使聚丙烯可以与尼龙、PET(聚酯)、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、PVC(聚氯乙烯)、PU(聚氨酯)等工程塑料竞争, 从而为塑料材料的集约化应用创造了条件, 有利于塑料材料的回收再利用^[1]. 目前, 发达国家都在力争通过开发聚丙烯合金树脂产品以取得聚丙烯市场的优势.

聚丙烯合金可由两种途径实现, 一是机械共混, 将聚丙烯与乙丙共聚物(EPR)或乙烯/丙烯/双烯烃三元共聚物(EPDM)等弹性体材料通过挤出机熔融混合, 可任意调节组分比例, 实现性能调变. 由于等规聚丙烯与EPR和EPDM不相容, 共混形态不但受组成比例和组分熔融黏度等因素影响, 很大程度上还取决

于共混工艺和共混设备. 反应器颗粒技术(reactor granule technology, RGT)的开发与应用为聚丙烯合金提供了新的釜内直接制备途径^[2,3]. 利用高孔隙率 $MgCl_2$ 载体高效Ziegler-Natta催化剂, 通过一定程度的预聚合(丙烯聚合), 形成多孔聚合物颗粒(颗粒反应器), 之后丙烯聚合形成聚丙烯颗粒, 通过催化剂/聚合物形态复制效应, 复制催化剂形态和孔隙率; 其后乙烯/丙烯(或其他 α -烯烃)的共聚合反应在聚丙烯颗粒内进行, 生成的弹性体聚合物填充孔隙, 形成聚丙烯釜内合金(图1). 大量研究结果已经表明, 聚丙烯釜内合金可实现聚丙烯与弹性体的均匀混合, 性能优越, 加之不需熔融挤出混合, 能耗低, 非常适合大规模生产, 成为聚丙烯合金制备的最佳途径.

Himont(现Basell)公司从20世纪80年代开始进行利用RGT技术制备聚丙烯釜内合金的研究, 在催化剂和聚合工艺两个方面积累了丰富的经验, 成就了其代表性技术Catalloy^[4]. 所谓Catalloy就是设计多级聚合工艺, 以高孔隙率 $MgCl_2$ 载体Ziegler-Natta催化剂提供颗粒反应器, 进行丙烯等规均聚合和乙

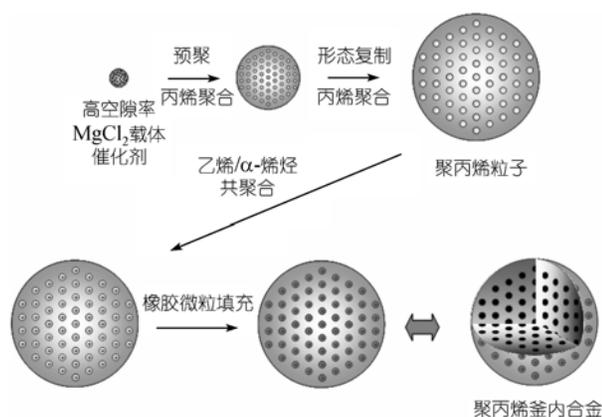


图1 RGT技术制备聚丙烯釜内合金的反应过程

烯/丙烯等多单体的共聚合。催化剂颗粒反应器可在多达3个独立的气相聚合釜中进行聚合反应，为弹性体组成提供了充分的调整空间。催化剂颗粒反应器的特性与气相共聚合工艺的选择保证了合金中弹性体宽广的含量范围，可制备弹性体重量含量高达70%的聚丙烯釜内合金产品，而并不会发生黏釜等操作问题。弹性体的引入在降低模量的同时，对材料其他性能影响非常小，材料可实现刚性、韧性和加工性能的平衡。

总之，以Catalloy为代表的反应器颗粒技术(RGT)的开发和应用使从聚合釜内直接合成宽范围的聚丙烯合金成为现实，极大地拓宽了聚丙烯的性能范围，为聚丙烯更广阔的应用奠定了基础。

1 聚丙烯釜内合金研究的机遇

聚丙烯的一个重要用途是用于汽车塑料。目前，能源短缺和环境恶化已成为人类发展进程中所遇到的两个最大问题。从汽车设计、制造和废旧汽车回收等方面总体考虑汽车的节能和环保问题已经成为汽车行业的共识，汽车材料正向轻量化和可回收化方向发展。汽车材料的塑料化是汽车轻量化的重要手段。发达国家汽车塑料的用量已超过塑料总消耗量的10%，而塑料材料在汽车中的用量已接近整车重量的20%，从而有效降低了燃油消耗。对于废旧汽车回收，欧盟、日本和美国等都设有专门法规。欧盟2000年通过《关于报废汽车的指令性文件(2000/53/EC)》，规定从2006年1月1日起新款汽车的材料回收率要达到其重量的85%，回收材料的可利用率要达到95%。中国国家发改委、科技部、环保局2006年联合发布《汽车产品回收利用技术政策》公告，确定了汽车产

品回收利用的三个阶段性目标，要求到2017年所有国产及进口汽车的可回收利用率要达到95%左右，其中材料的再利用率不低于85%。目前，车用塑料品种繁多，多种塑料品种的使用给汽车材料的回收再利用造成了巨大的困难。据统计，汽车上约占自重25%的材料无法回收再利用，其中三分之一为各种塑料。随着汽车中塑料用量的增加，塑料材料需要回收的比例将更大。在汽车塑料中，聚丙烯由于密度小，性价比高，耐热性、刚性和耐化学腐蚀性优异，易于加工和成型，成为汽车塑料的最大品种，广泛用于车身内饰件和外装件(如汽车方向盘、仪表板、前后保险杠、冷却风扇、蓄电池壳、暖风管道等)以及通风取暖系统的配件和发动机有关部件。近年来，以聚丙烯合金为主要手段对聚丙烯的性能升级有效拓宽了聚丙烯的性能范围，聚丙烯正在替代包括尼龙、PET、ABS、PVC、PU等其他塑料品种，在车身内饰件、外装件和功能结构件上获得更广泛的应用(图2)^[5]。以聚丙烯单一化解决汽车塑料由于品种繁多而难以回收再利用的问题，成为汽车塑料的发展方向。

中国汽车工业目前已经步入了一个高速增长的发展阶段。到2006年，中国已经成为世界第二大汽车制造和消费国，汽车总产量超过700万辆，轿车已经成为国内居民重要消费品。据预测，到2010年，中国汽车产销量将超过900万辆，民用汽车保有量将达到5500万辆。“十一五”期间，中国汽车产业将继续高速增长，成为国民经济的支柱产业。目前中国轿车中塑料用量60~100 kg/辆，并呈增长趋势。到2010年，中国汽车工业将至少需要70万吨的高性能塑料，其中大部分将为高性能聚丙烯塑料。令人尴尬的是，中国聚烯烃工业目前在新产品开发方面基础还较薄弱，汽车用聚丙烯塑料还主要依赖进口，在汽车塑料中具有广阔用途的聚丙烯釜内合金的基础和工程化研究更是刚刚开始。但是，正因如此，聚丙烯釜内合金的研究在中国获得了前所未有的机遇。必须抓紧时间，进行聚丙烯釜内合金的制备、加工、成型和应用的集成研究，提高中国石油化工技术水平，促进中国汽车工业的自主创新。

2 聚丙烯釜内合金研究的挑战

以RGT为基础的聚丙烯釜内合金技术的关键在于催化剂和聚合工艺，二者相互配合，密不可分^[6]。催化剂是聚丙烯釜内合金技术的核心，从理论上决

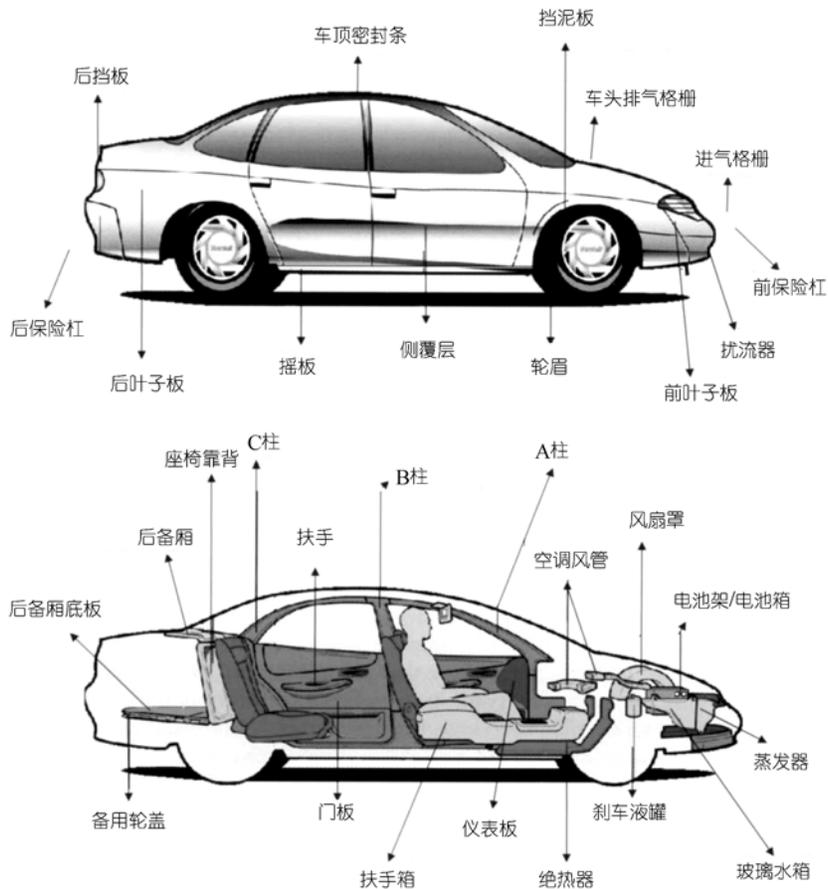


图2 聚丙烯在汽车中的应用^[5]

定着合金产物的性能极限，而聚合工艺则从实际上控制合金性能范围拓宽的程度。目前，聚丙烯釜内合金技术的科学问题研究主要包括催化剂颗粒形状、大小和孔隙度等三维结构与合金组成、相结构、形态之间的关系，聚丙烯釜内合金的生长机理和颗粒形状控制，以及合金组成和结构与合金性能之间的关系等；而技术研究则集中于开发新型催化剂和聚合工艺，从而实现在更广泛的范围内调变合金组成与组分结构，最大限度地扩展聚丙烯的性能。

聚丙烯釜内合金催化剂本质上是一种高孔隙率聚烯烃催化剂，大部分基于第四代 $MgCl_2$ 载体高效 Ziegler-Natta 催化剂通过深度脱醇而开发，与第四代聚丙烯催化剂在载体、活性金属以及内给电子体等方面无明显差异。其与第四代聚丙烯催化剂之间、以及不同聚丙烯釜内合金催化剂相互之间的主要不同之处是孔隙率(孔数量、大小和分布)不同。催化剂不同的孔隙率影响釜内合金组成与组分结构调变程度、合金相结构和形态、聚合过程中聚合物颗粒的完整性和

均一性等几个聚丙烯釜内合金制备的关键环节。因此，如何正确理解合金的生长和颗粒形状控制机理，进而对催化剂的孔隙率进行设计和调整，迄今为止仍然是聚丙烯釜内合金催化剂研究无法回避的关键问题。

在催化剂的基础上，聚丙烯釜内合金的聚合工艺针对目标产品性能的要求而设计。聚合工艺为多级反应工艺，首先必须通过丙烯预聚合形成颗粒反应器，然后在第一级聚合釜中进行丙烯聚合，获得设计尺寸和孔隙率的聚丙烯颗粒，为以后乙烯/丙烯(或其他 α -烯烃)的共聚合反应提供反应床。此级反应可采用液相本体聚合或气相聚合工艺。第二级或更高级次的聚合釜中主要采用气相聚合工艺进行乙烯/丙烯(或其他 α -烯烃)的共聚合反应，通过调节多单体、多级次的共聚合反应，丰富釜内合金组成与组分结构，获得性能范围广泛的合金产品。聚丙烯釜内合金聚合工艺虽然更多地考虑工程问题，但在对催化剂全面认知的基础上，通过深入理解合金的生长和颗

粒形状控制机理, 科学、合理地设计多级聚合反应, 以进一步丰富合金组成与组分结构, 仍然是聚合工艺研究追求的方向. 这一点可由从 Spheripol(低共聚物含量, 很少共聚物组分结构调变)和 Catalloy(高共聚物含量, 多共聚物组分结构调变)、到 Hivalloy(更多共聚物组分结构调变)、直至 MZCRT(multizone circulating reactor technology, 多区循环反应器技术, 合金组成范围更宽广, 对催化剂依赖性小)的聚丙烯釜内合金现有工艺的发展过程中得到清晰的启示.

在中国现阶段, 随着国家经济实力和工程科技水平的不断提高, 引进或自行研制如 Catalloy 等较复杂聚丙烯釜内合金工艺的前景看好, 但更实际的做法是利用技术成熟的 Spheripol 等简单有效的工艺(图 3)(或在其基础上进行改进), 在深入研究并理解聚丙烯釜内合金组成和结构与合金性能之间关系, 催化剂颗粒形状、大小和孔隙度等三维结构与合金组成、相结构、形态之间的关系, 合金生长机理和颗粒形状控制等科学问题基础上, 通过设计和制备新型催化剂, 另辟蹊径, 达到丰富釜内合金组成与组分结构、获得性能范围宽广的合金产品的目的.

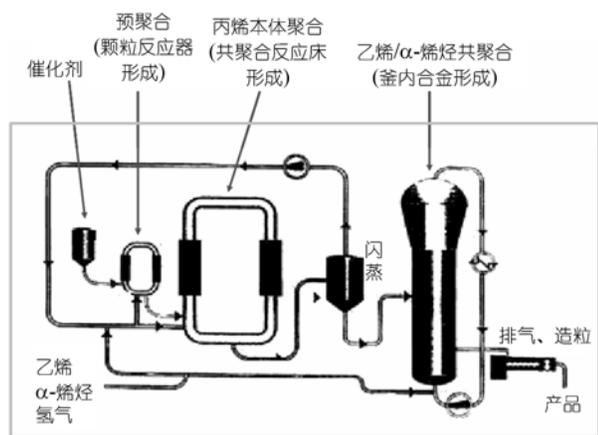


图 3 Spheripol聚丙烯釜内合金工艺示意图^[5]

总之, 聚丙烯釜内合金的研究是一个跨无机化学、物理化学、高分子化学和物理、高分子材料及石油化工等多学科、多领域的综合性研究课题, 在中国面临着从基础到工程化的全方位的挑战. 必须立足实际, 开展创新研究, 才能立于不败之地.

3 聚丙烯釜内合金研究的对策

在限定聚合工艺的前提下, 将最新的聚烯烃催化剂技术结合进聚丙烯釜内合金催化剂的设计和制

备中, 利用以茂金属催化剂为代表的新兴单活性中心催化剂对聚烯烃共聚物可实现分子剪裁的特点, 通过多种不同催化剂的搭配与组合, 取代多级反应器, 也可达到丰富釜内合金组成与组分结构、获得性能范围宽广的合金产品的目的. 这是我们提出的聚丙烯釜内合金新化学方法的核心, 也是中国自主创新进行聚丙烯釜内合金研究的最佳选择.

近十年来, 烯烃催化聚合领域科学和技术的发展非常迅速, 尤其是以茂金属催化剂为代表的单活性中心催化剂的发展可谓日新月异^[7]. 单活性中心催化剂具有确定的催化性质, 金属有机化合物的特点又允许方便地调节催化剂结构和组成, 从而具有可控的催化性能. 烯烃聚合单活性中心催化剂的出现不但催生了大量新结构、新组成的烯烃聚合物和共聚物, 而且还使乙烯/丙烯(如EPM, EPDM等)和乙烯/α-烯烃共聚物(如LLDPE)等已知聚烯烃的组成和结构的调控更容易, 真正实现“分子剪裁”.

国外报道过的多催化剂反应器颗粒技术 (multi-catalysts reactor granule technology, MCRGT)技术是非常典型的将茂金属催化剂与 $MgCl_2$ 载体 Ziegler-Natta 催化剂结合制备聚丙烯釜内合金的例子^[8-10]. MCRGT 技术利用非常特殊的聚合工艺, 通过多次加入催化剂的方法, 在丙烯均聚和乙烯/α-烯烃共聚两个阶段分别使用 $MgCl_2$ 载体 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂, 从而将前者制备综合性能优良的等规聚丙烯的特点和后者结构和催化性能高度可调可控并且共聚能力优越的特点结合起来, 不但使对合金性能调节最关键的乙烯/α-烯烃共聚物的组成与结构得到有效调控和优化, 而且可以将 α-烯烃种类从丙烯扩展到更高级烯烃如 1-己烯和 1-辛烯等, 达到真正允许根据性能需要对合金组成与结构进行设计的目的.

最近, 我们基于 Spheripol 聚合工艺, 提出并实践了通过制备高孔隙率 $MgCl_2$ 载体 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂, 将 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂相结合, 制备聚丙烯釜内合金的设计思想(图 4)^[11-13]. 为了实现 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂在丙烯均聚和乙烯/α-烯烃共聚两个阶段选择性地发挥催化聚合作用, 我们巧妙利用了苯乙烯类单体对多种具有 C_2 -对称性的桥连茂金属催化剂催化丙烯均聚时的阻聚作用^[14-16]. 微量苯乙烯和对甲基苯乙烯可以有效地使具有 C_2 -对称性的桥连茂金属催化剂所产生的活性中心失活, 而它们对 $MgCl_2$ 载体

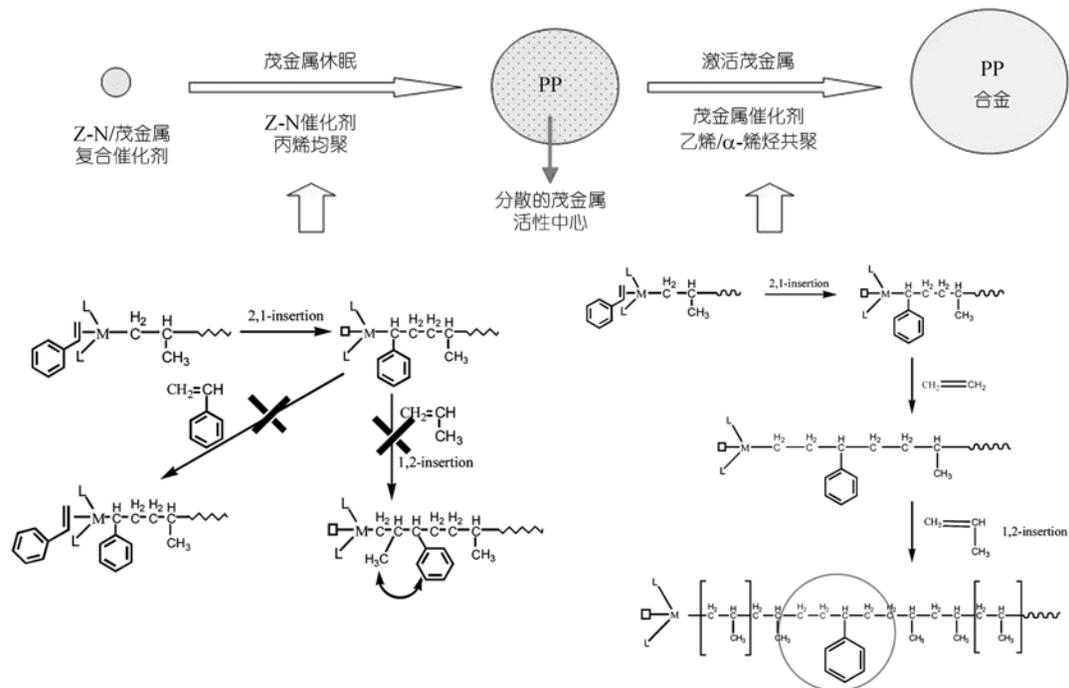


图4 结合 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂体系和“可逆失活”聚合控制方法制备聚丙烯釜内合金

Ziegler-Natta催化剂则影响微弱，并且几乎不能由 $MgCl_2$ 载体Ziegler-Natta催化剂催化与丙烯单体的共聚(苯乙烯类单体插入率 $<1.0\%$ 摩尔分数)^[17]，更巧的是，这种阻聚作用具有可逆性，乙烯和分子氢都可以有效地将失活的茂金属活性中心重新活化^[10,18]。将苯乙烯和对甲基苯乙烯对 C_2 -对称性的桥连茂金属催化剂丙烯均聚时的选择性“毒化”作用(不“毒化” $MgCl_2$ 载体Ziegler-Natta催化剂)与乙烯对被“毒化”的茂金属催化剂的“活化”作用结合，同时制备由高孔隙率 $MgCl_2$ 载体Ziegler-Natta催化剂和 C_2 -对称的桥连茂金属催化剂组成的复合催化剂，优选Ziegler-Natta催化剂的内给电子体种类(使催化剂活性衰减快)，并调节复合催化剂中两种催化组分比例，我们成功实现了催化剂单次加入、Ziegler-Natta和茂金属两种催化剂组分分别在丙烯均聚和乙烯/丙烯(或乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯)共聚两个不同阶段近似选择性发挥催化聚合作用(在乙烯/ α -烯烃共聚阶段残余Ziegler-Natta催化剂仍具有催化活性，但远低于茂金属催化剂活性)的聚丙烯釜内合金的制备，并制备了组分、组成和结构可控，综合性能优异的合金树脂。

我们的研究表明，与单一Ziegler-Natta催化剂相比，Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂制备聚丙烯釜内合金可实现对聚丙烯树脂性能更为宽广的拓展。

表1对比了在相同聚合条件下分别以一个Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂和一个单一Ziegler-Natta催化剂制备聚丙烯/乙丙共聚物釜内合金时，树脂低温抗冲性能和弯曲模量与纯聚丙烯性能的差别。可以看到，虽然共聚条件完全相同，但Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂所制备的合金树脂低温抗冲性能的提高幅度与相应模量降低的幅度都要远大于单一Ziegler-Natta催化剂体系。

此聚丙烯釜内合金新化学方法创新点鲜明：(1)通过制备具有颗粒反应器特点的Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂而使催化剂可以单次加入，从而适应中国石

表1 相同聚合条件下Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂和单一Ziegler-Natta催化剂制备聚丙烯釜内合金性能比较

样品	低温冲击强度 $/J \cdot m^{-1} (-30^\circ C)$	弯曲模量/MPa
聚丙烯	12.7	866.2
单一 Ziegler-Natta 催化剂制备聚丙烯/乙丙共聚物釜内合金	乙/丙比例 1	38.8
	乙/丙比例 2	48.3
Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂制备聚丙烯/乙丙共聚物釜内合金	乙/丙比例 1	98.7
	乙/丙比例 2	131.0

油化工企业聚丙烯装置(Spheripol 聚合工艺)特点,具有良好的工业化前景;(2)通过在丙烯均聚阶段引入微量苯乙烯或对甲基苯乙烯选择性地使复合催化剂中具有 C_2 -对称性的桥连茂金属催化组分“可逆失活”,保证复合催化剂中 Ziegler-Natta 和茂金属两种活性组分在丙烯均聚和乙烯/ α -烯烃共聚两个不同阶段选择性发挥催化聚合作用,制备组分、组成和结构可控,综合性能优异的聚丙烯釜内合金树脂。而其科学意义同样非常突出:首先,结合 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂体系和“可逆失活”聚合控制方法制备聚丙烯釜内合金具有和多催化剂反应器颗粒技术殊途同归的效果,但对聚丙烯装置的适应性更好(适用于各种液相本体-气相和双气相聚丙烯装置),尤其是对中国众多的 Spheripol 丙烯聚合工艺装置具有良好的适应性。其次,由于茂金属催化剂结构和催化性能高度可调可控,未来可以将具有不同结构和催化性能的茂金属催化剂进行搭配和组合,以 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂和“可逆失活”聚合控制方法制备聚丙烯釜内合金,从而以多催化剂组合取代多级反应器设置,同样达到丰富釜内合金组成与组分结构、

获得性能范围广泛的合金产品的目的。另外,此聚丙烯釜内合金设计思想并不仅局限于应用茂金属催化剂,随着催化剂研究的不断深入,未来也可以利用“茂后”催化剂实现釜内合金的制备,使合金性能进一步得到扩展。

4 展望

中国国民经济的快速发展为聚丙烯釜内合金的研究提供了前所未有的机遇,必须抓住机遇,自主创新进行聚丙烯釜内合金的制备、加工、成型和应用的集成研究,以提高中国石油化工技术水平,促进相关应用领域的自主创新。

从技术角度分析,利用在中国技术成熟的 Spheripol 聚合工艺,通过深入研究并理解聚丙烯釜内合金组成和结构与合金性能之间关系以及聚合物生长机理等科学问题,设计和制备三维结构可控的 $MgCl_2$ 载体(或 $SiO_2/MgCl_2$ 双载体,三维结构由 SiO_2 构筑^[19])Ziegler-Natta/多种类茂金属复合催化剂,是达到丰富釜内合金组成与组分结构、获得性能范围广泛的合金产品的创新途径。

参考文献

- Galli P, Vecellio G. Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21 century. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2004, 42(3): 396—415 [\[DOI\]](#)
- Galli P, Vecellio G. Technology: Driving force behind innovation and growth of polyolefins. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1287—1336 [\[DOI\]](#)
- Cecchim G, Morini G, Pelliconi A. Polypropylene product innovation by reactor granule technology. *Macromol Symp*, 2001, 173: 195—209 [\[DOI\]](#)
- Cecchim G. *In situ* polyolefin alloys. *Macromol Symp*, 1994, 78: 213—228
- Pasquini N, Addeo A. *Polypropylene Handbook*. Munich: Hanser Gardner Publications, 2005
- Galli P. The reactor polymer alloys: The shifting of the frontier of polymer research. *Macromol Symp*, 1996, 112: 1—16
- Coates G W. Precise control of polyolefin stereochemistry using single-site catalysts. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1223—1252 [\[DOI\]](#)
- Galli P, Collina G, Sgarzi P, et al. Combining Ziegler-Natta and metallocene catalysts: New heterophasic propylene copolymers from the novel multicatalyst reactor granule technology. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66: 1831—1837 [\[DOI\]](#)
- Collina G, Dallocco T, Galimberti M, et al. Process for the (co)polymerization of olefins. US Patent, 6028140, 2000
- Collina G, Dallocco T, Galimberti M, et al. Process for the (co)polymerization of olefins. WO 96/11218, 1996
- 董金勇, 刘继广, 韩志超, 等. 聚烯烃复合材料及其制备方法. 中国发明专利, ZL 200410009753.5
- Dong J Y, Liu J G, Han Z C, et al. Polyolefin composite materials and method for producing the same. WO 2006/047913A1
- Du J, Niu H, Dong J Y, et al. Nascent phase separation and crystallization kinetics of an iPP/PEOc polymer alloy prepared on a single multicatalyst reactor granule. *Macromolecules*, 2008, 41: 1421—1429 [\[DOI\]](#)
- Chung T C, Dong J Y. A novel consecutive chain transfer reaction to p-methylstyrene and hydrogen during metallocene-mediated olefin polymerization. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(21): 4871—4876 [\[DOI\]](#)
- Dong J Y, Wang Z M, Hong H, et al. Synthesis of isotactic polypropylene containing a terminal Cl, OH, or NH_2 group via metallocene-mediated polymerization/chain transfer reaction. *Macromolecules*, 2002, 35(25): 9352—9359 [\[DOI\]](#)
- Fan G Q, Dong J Y, Wang Z G, et al. A new synthetic route to borane-terminated isotactic polypropylenes via styrene/hydrogen consecutive chain transfer reaction. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2006, 44(1): 539—548 [\[DOI\]](#)
- Zou J F, Cao C G, Dong J Y, et al. Synthesis and functionalization of isotactic polypropylene containing pendant styrene groups. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1797—1804 [\[DOI\]](#)
- Caporaso L, Izzol, Oliva L. Ethylene as catalyst reactivator in the propene-styrene copolymerization. *Macromolecules*, 1999, 32(21): 7329—7331 [\[DOI\]](#)
- 姜涛. $MgCl_2/SiO_2$ 复合载体催化剂用于丙烯均聚及多相共聚的研究. 博士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2005. 99—101