

新型球形高纯度介孔硅胶复合材料 在茂金属聚乙烯催化剂中的应用

亢宇*

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要:以工业原料水玻璃和硫酸为主要原料,通过球磨打浆技术、高效节能环保除杂质技术和具有尾气回收系统的离心喷雾干燥技术制备出 2 种日产量 12 000 kg 的用于聚乙烯催化剂的载体高纯度球形介孔硅胶复合材料。2 种复合材料在硅胶无序堆积孔中均拥有有序的介孔孔道且球体度均匀,二氧化硅纯度均在 99.5% 以上。新型材料在负载聚乙烯催化剂后仍然保持良好微观形貌及其特有的介孔材料孔道结构。高压乙烯聚合小试试验结果表明,2 种催化剂对乙烯聚合的活性均高于工业用催化剂的活性,催化反应后得到的聚乙烯粉料的重要物性参数均优于工业用 948 硅胶粉料。

关键词:介孔硅胶复合材料;茂金属乙烯聚合;除杂质技术

中图分类号:TQ174

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)01-0188-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.034

Application of novel spherical high-purity mesoporous silica gel composite material in metallocene catalysts for polyethylene

KANG Yu*

(Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract:Two kinds of high-purity spherical mesoporous silica gel composites with a daily output of 12 tons are produced with industrial sodium silicate and sulfuric acid as main raw materials, through the ball milling pulping technology, the high-efficiency energy-saving impurity removal technology and the centrifugal spray drying technology with waste gas recovery system. Both composites possess the ordered mesoporous channels in the disordered stacking pores of silica gel, the uniform sphericity and a silica purity above 99.5%. This novel material still maintains a good microstructure and unique mesoporous material pore structure after being loaded with the catalyst for polyethylene. It is indicated from the small-scale test for high-pressure ethylene polymerization that the activity of both catalysts for ethylene polymerization is higher than that of industrial catalysts. The important physical parameters of the polyethylene powder obtained over these catalysts are better than those obtained over industrial 948 silica gel.

Key words: mesoporous silica gel composite material; ethylene polymerization over metallocene; impurity removal technology

无机硅胶制备技术是聚乙烯茂金属催化剂生产的核心技术之一^[1],长期以来,美国 GRACE 公司生产的无机硅胶几乎占领着全球聚乙烯催化剂无机硅胶市场的全部份额,而且售价极为昂贵(工业用 948 硅胶高达 35~40 万元/t)。此外,美国 GRACE 公司生产的硅胶孔道无序、比表面积和孔体积小,用于乙烯聚合催化剂载体时催化活性相对较低,极大地限制乙烯聚合的应用^[2]。目前高端无机硅胶合成技术成为严重阻碍我国聚乙烯工业发展的一项卡脖子技术。

有序介孔材料具有无可比拟的大孔道、大比表面积和更多的活性位点,广泛应用于能源存储和转化、聚乙烯催化、生物医药和传感等传统和新兴领域^[3-7]。介孔材料在进行聚乙烯茂金属催化剂负载

时催化活性均远远高于工业用 955 硅胶^[6-7]。但是介孔材料受制备方法的限制,无法直接制备具有较好机械强度且粒度在 50 μm 左右的大颗粒载体。如果制备出完全可以替代粒度形态要求严格的工业用 955 硅胶(粒度在 50 μm 左右)大颗粒材料,必须通过离心喷雾干燥法进行二次造粒。然而如果直接对介孔浆料进行离心喷雾干燥,得到的粉料完全破碎,机械强度极差,根本无法进行催化剂负载。

针对上述问题,参照二氧化硅多孔材料设计原理,遵循无机硅材料的合成规律,以价格低廉的硫酸和水玻璃为主要原料,在主体无序介孔二氧化硅结构中引入有序介孔二氧化硅结构单元,创新性地开发出具有“孔中孔”结构的高纯度新型介孔复合材料,用于替代现有的长期被国外垄断的高品质硅胶,

收稿日期:2023-09-01;修回日期:2023-11-03

基金项目:中国石油化工股份有限公司项目(G6001-19ZS-0214)

作者简介:亢宇(1975-),女,博士,高级工程师,研究方向为无机材料制备及其在聚乙烯工业中的应用,通讯联系人,kangy.bjhy@sinopec.com。

填补了国内高端硅胶生产的空白。

新型介孔硅胶复合材料合成技术开发过程中注重生产流程简化、成本压缩和绿色环保。形成了独特打浆技术、高效无污染除杂质技术和一步成型精准造粒技术3项自主研发的专利技术,使用国产原料实现了流程短、成本低、节能节水、环保高效的高品质二氧化硅绿色合成。

为深入研究2种材料在聚乙烯催化剂中的应用效果,笔者采用2种材料作为催化剂载体负载聚乙烯催化剂-茂金属双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆(BUCP)制备出介孔硅胶复合材料聚乙烯催化剂,进行乙烯聚合小试实验得到聚乙烯产品。同时,对聚乙烯催化剂的组成、结构和微观形貌进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验药品

硫酸(98%)、水玻璃(模数为3.1),北京国药集团生产;孔径分别为2、7 nm的介孔二氧化硅粉末,南京先锋纳米材料公司生产。

茂金属双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆(BUCP),纯度为99%,STREM CHEMICAL公司生产;乙烯,聚合级,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司生产,使用前经脱水、脱氧处理;己烷,工业级,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司生产,经分子筛脱水处理;1-己烯,纯度不小于97%,ACROS ORGANICS公司生产,经5A分子筛脱水处理;三乙基铝(TEA),Burris-Druck公司生产,配成1.0 mol/L的己烷溶液;甲基铝氧烷(MAO),美国Albemarle公司生产,配成质量分数10%的甲苯溶液;硅胶(948型),Grace公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 介孔硅胶复合材料的制备

在整个反应体系 $\text{pH}=3$ 的条件下,将水玻璃:硫酸按质量比5:1充分反应后静置12 h后搅拌均匀,由物料引流管引入无机陶瓷滤膜系统,将反应物料二氧化硅纯度洗至99.5%以上。分别将上述制备的2种孔径1 000 g介孔二氧化硅和1 kg硅凝胶放入6 000 mL球磨罐中,其中,球磨罐材质和磨球材质均为玛瑙(二氧化硅纯度超过99%),磨球的直径为2 mm,数量为40个;磨球的直径为5 mm,数量为20个;磨球的直径为1 cm,数量为20个,球磨转速为400 r/min。封闭球磨罐,在球磨罐内温度为60℃下球磨24 h,得到浆料。

将介孔硅胶浆料进行离心喷雾干燥。实验的主

要参数:喷雾干燥入口温度为200℃,出口温度为100℃,物料质量分数为15%,雾化器转速为12 000 r/min,得到的高分散球形介孔硅胶复合材料载体命名为JKGJ-1和JKGJ-2。

1.2.2 催化剂的制备

将 N_2 中活化处理的0.50 g JKGJ-1和JKGJ-2分别置于三口瓶中,在 N_2 环境中引入20 mL甲苯、0.51 g MAO,在一定温度下搅拌4 h;用己烷洗涤后引入 N_2 干燥,分别生成MAO/JKGJ-1和JKGJ-2的络合物;在 N_2 环境下将MAO/JKGJ-1和MAO/JKGJ-2的络合物和20 mL甲苯搅拌;一定温度下缓慢滴加质量浓度为28.0 g/L的BUCP甲苯溶液,搅拌后过滤,分别采用甲苯和己烷洗涤并用 N_2 吹干,制得由JKGJ-1和JKGJ-2负载的茂金属催化剂JKGJ-1-Bu和JKGJ-2-Bu。用相同方法制备了由948型硅胶负载的茂金属催化剂948-Bu^[8-9]。

1.2.3 高压乙烯聚合实验

向高纯氮气环境的高压反应釜注入己烷,并引入乙烯,按顺序依次加入浓度为1 mol/L的2 mL TEA和3种茂金属负载型催化剂JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu和948-Bu 50 mg,当高压反应釜压力提升为1.0 MPa,在70℃反应1 h,得到聚乙烯产品并干燥^[10],以此计算催化剂的乙烯均聚催化活性 $\text{gPE}/(\text{gcat}\cdot\text{h})$ 。由这3种催化剂JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu以及948-Bu得到的聚乙烯产品分别命名为JKGJ-1-Bu-p、JKGJ-2-Bu-p和948-Bu-p。

1.3 性能表征

除杂质设备是江苏久吾高科技股份有限公司生产的无机陶瓷滤膜系统。LPG100型离心喷雾干燥机,青岛东岳集团生产,在整个喷雾干燥过程中由于除尘系统的引入,粉尘产生率降至收料总质量的0.01%以下;100L型行星球磨机,长沙天创生产。

利用日本理学D/max-2500型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)和ASAP2020-M+C全自动物化吸附分析仪分析样品的组成和组织性能,样品的比表面积按照Barrett-Emmett-Teller(BET)方法计算,孔容及孔径分布按照Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算。利用美国FEI公司生产的XL-30型场发射环境扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察样品的形貌。利用Thermo Noran公司生产的Vantage ESI型能量色散谱仪定性分析试样表面负载的元素。利用英国马尔文生产的Mastersizer 2000激光粒度仪测试物料粒度分布。

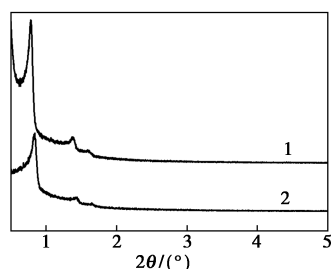
聚合物熔体流动指数 [MI2. 16 (测定负荷 2. 16 kg)、MI21. 6 (测定负荷 21. 6 kg)] 的测定; 根据 ASTM-D1238《用挤压塑性计测定热塑性塑料流率的测试方法》, 在意大利 CEAST 公司生产的 CEAST7022 型熔体流动指数仪上进行, 测定温度为 190℃。熔体流动比率 $MFR = MI21. 6 / MI2. 16^{[10]}$ 。

2 结果与讨论

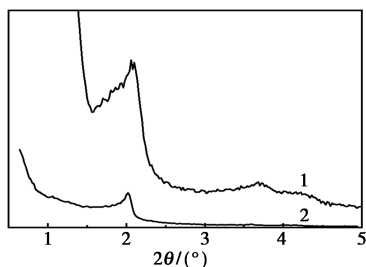
2.1 催化剂的性能表征

2.1.1 XRD 分析

介孔复合材料 (JKGJ-1、JKGJ-2) 和 JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—JKGJ-1; 2—JKGJ-1-Bu
(a) JKGJ-1、JKGJ-1-Bu



1—JKGJ-2; 2—JKGJ-2-Bu
(b) JKGJ-2、JKGJ-2-Bu

图 1 JKGJ-1、JKGJ-2、JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu 的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出, 样品 (JKGJ-1、JKGJ-2) 在 0. 5~5° 范围内均有 3 个衍射峰, 表明介孔硅胶复合材料为高度有序的二维六方介孔结构^[11]。说明和硅胶共同球磨打浆和喷雾干燥过程并未破坏介孔材料的有序孔道结构。经过聚乙烯催化剂负载后, 2 个材料的主衍射峰基本保持, 然而衍射峰强度减弱, (110)、(200) 晶面的衍射肩峰基本消失, 说明催化剂负载过程并未破坏介孔硅胶复合材料的介孔结构单元, 然而孔结构有序性有所减少。2 个催化剂的 XRD 谱图的峰形向高角度移动, 说明聚乙烯茂金属催化剂成功进入材料的内孔道, 而不仅仅是负载到外表面。这一结果在下面的孔结构测试中得到进一

步证实。

2.1.2 孔径分布和氮气吸附-脱附曲线

2 种介孔硅胶复合材料 (JKGJ-1、JKGJ-2) 及其制备的 JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu 的孔结构参数如表 1 所示。

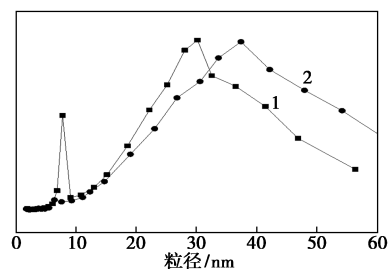
表 1 样品的孔结构参数结果

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(mL·g ⁻¹)	孔径/nm
JKGJ-1	580	1.6	7.9, 31
JKGJ-1-BU	230	0.2	0, 25
JKGJ-2	590	1.9	2.5, 40
JKGJ-2-BU	280	0.7	0, 36

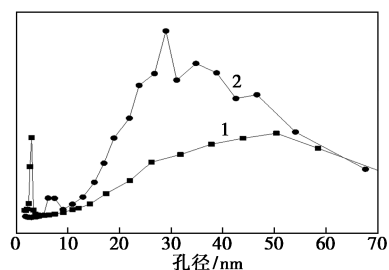
从表 1 中可以看出, 2 种介孔硅胶复合材料均为双孔分布, 说明得到的复合材料颗粒在硅胶粒子的堆积大孔中具有介孔的有序孔道, 形成独特的孔中孔结构。

负载茂金属后的介孔硅胶复合材料 (JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu) 比表面积、孔体积均有所减小, 说明介孔材料有序孔道引导着茂金属助剂 MAO 和茂金属催化剂 BUCP 成功进入, 该结论和 XRD 衍射分析结果保持一致。

样品 JKGJ-1、JKGJ-2、JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu 的孔径分布如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 2 种材料在负载聚乙烯催化剂后介孔部分的有序孔基本消失, 硅胶部分的堆积孔却基本保持, 说明在聚乙烯茂金属催化剂负载过程中, 拥有高度有序的孔道结



1—JKGJ-1; 2—JKGJ-1-Bu
(a) JKGJ-1、JKGJ-1-Bu



1—JKGJ-2; 2—JKGJ-2-Bu
(b) JKGJ-2、JKGJ-2-Bu

图 2 样品 JKGJ-1、JKGJ-2、JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu 的孔径分布

构、狭窄的孔径分布和大的比表面积介孔在聚乙烯催化剂负载过程中促使催化剂的分散,加速催化剂单体在介孔孔道内的迁移^[12-13],使得介孔材料的负载能力优于由硅胶颗粒组成的无序孔。此外,由于介孔的有序孔道吸附能力强,与硅胶颗粒的无序堆积孔相比,在吸附聚乙烯催化剂饱和后具有较强的附着力,即负载催化剂不会从介孔孔道逃逸,这样最大限度地发挥了介孔孔道的作用。该结果说明在聚乙烯催化剂负载过程中催化剂更易进入有序孔而不是无序孔。

2.1.3 微观结构分析

2种介孔复合材料(JKGJ-1、JKGJ-2)、工业用948硅胶及其制备的催化剂JKGJ-1-Bu、JKGJ-2-Bu和948-Bu的微观形貌图如图3所示。由图3中可以看出,介孔硅胶复合材料(JKGJ-1、JKGJ-2)微观形貌是粒径约为50 μm的球形,颗粒形态和工业用948硅胶基本一致。在聚乙烯催化剂负载后GZJK-Bu和ATJK-Bu微观形貌基本保持不变,而工业用948硅胶得到的催化剂颗粒则有所破碎。说明合成的高分散球形介孔材料具有较好的机械强度,球体的机械稳定性好于工业用948硅胶。由于载体的粒度形态对于聚乙烯工业生产极为重要,如果颗粒形态较差会直接影响聚乙烯产品的形貌^[14],

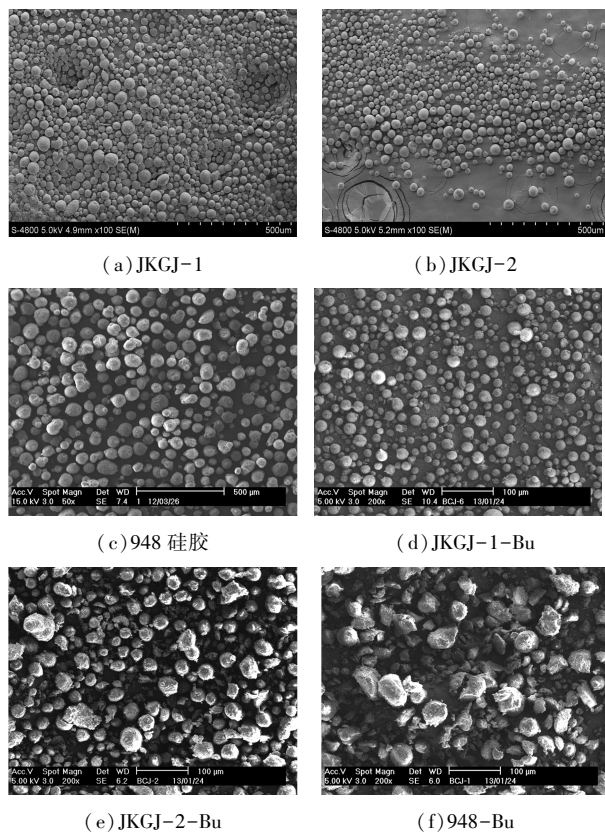


图3 样品的SEM照片

因此粒度形态表征对于载体至关重要。扫描电镜观测微观形貌较为局部,考察材料粒度整体分布状况需要使用粒度分布仪进一步检测。

材料粒度分布测试结果如图4所示。

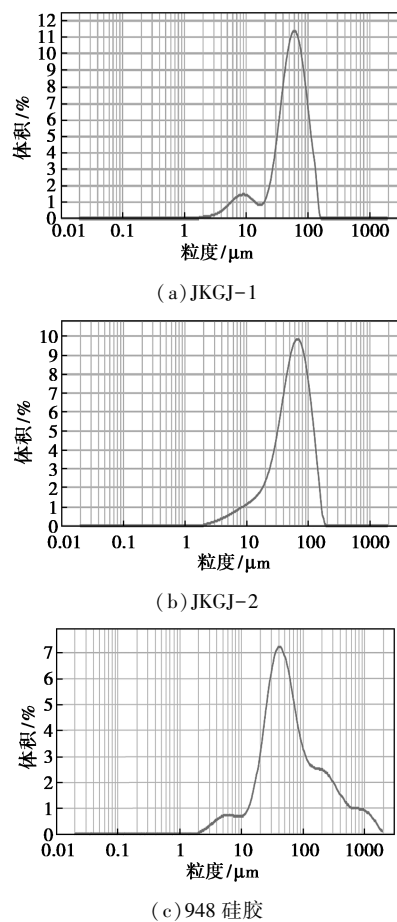
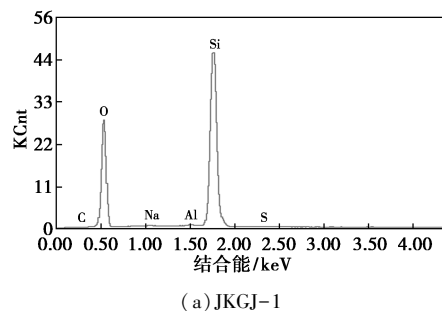


图4 载体JKGJ-1、JKGJ-2和948的粒度分布曲线

从图4中可以看出,自制球形介孔硅胶复合材料和进口948硅胶平均粒径相当,均在50 μm左右,与自制球形介孔硅胶复合材料的粒度分布相近,948硅胶粒度分布略宽。进一步印证了扫描电镜的结果。

载体JKGJ-1、JKGJ-2和948的光电子能谱分析结果如图5所示,其表面元素分析分析结果如表2所示。



(a) JKGJ-1

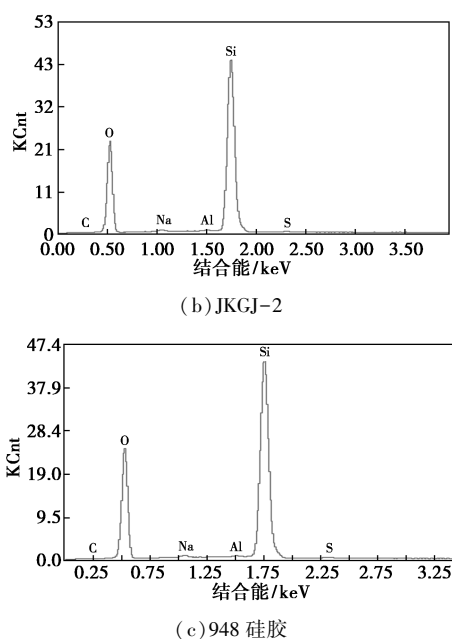


图 5 载体 JKGJ-1、JKGJ-2 和 948 的光电子能谱分析结果

表 2 样品 JKGJ-1、JKGJ-2 和 948 的表面元素分析 (EDAX) 质量分数/%

元素	JKGJ-1	JKGJ-2	948
C	0.17	0	0.37
O	44.39	38.94	39.15
Mg	0	0	0
Al	0.07	0.12	0.37
Si	55.13	58.78	59.87
Na	0.14	0.18	0.07
S	0.09	0.04	0.17

由图 5 中可以看出,制备的载体 JKGJ-1、JKGJ-2 均为高纯度二氧化硅。由表 2 中可以看出,JKGJ-1 的 SiO₂ 的质量分数为 99.53%,杂质质量分数为 0.47%;JKGJ-2 的 SiO₂ 质量分数为 99.66%,杂质

表 3 介孔硅胶复合材料和 948 硅胶用于乙烯聚合的催化数据对比

催化剂	催化活性/ [(g PE)· (g cat·h) ⁻¹]	堆密度 BD/ (g·cm ⁻³)	熔融指数 MI2.16/ [g·(10 min) ⁻¹]	D50/ μm	树脂筛分结果/目							
					>20	20~40	40~60	60~80	80~100	100~140	140~200	>200
948-Bu	1103	0.36	3.5	53	22.50%	41.10%	20.90%	7.77%	3.81%	1.66%	1.73%	0.53%
JKGJ-1-Bu	4190	0.35	3.5	55	21.00%	35.00%	24.41%	6.74%	4.83%	4.65%	2.85%	0.52%
JKGJ-2-Bu	3900	0.37	3.6	56	14.80%	46.40%	25.00%	6.98%	3.82%	1.54%	0.90%	0.56%

从表 3 中可以看出,2 种介孔复合材料和进行贵金属催化剂负载后进行乙烯聚合后的催化效率均高于 948 硅胶载体,这是由于介孔材料均具有高度有序的孔道结构,在聚乙烯负载过程中,相比无序的

质量分数为 0.34%;而进口 948 硅胶 SiO₂ 质量分数为 99.02%,杂质质量分数为 0.98%,说明通过高效无污染的陶瓷膜过滤系统得到 SiO₂ 纯度超过进口的工业用硅胶的纯度。由于在聚乙烯催化反应过程中载体直接进入聚乙烯产品中,因此载体的纯度不仅会影响催化剂的反应效果,还会直接影响聚乙烯产品的纯度^[15]。所以在整个聚乙烯催化反应过程中载体的纯度至关重要。目前国内外尚无通过完全没有废水排放的高效无污染的陶瓷膜过滤系统得到高纯度硅胶载体的报道,该方法填补了国内高纯度硅胶生产领域的空白。

2.2 催化剂的应用

样品 JKGJ-1-Bu-p、JKGJ-2-Bu-p 和 948-Bu-p 聚合粉料的 SEM 图如图 6 所示,介孔硅胶复合材料和 948 硅胶用于乙烯聚合的催化数据如表 3 所示。

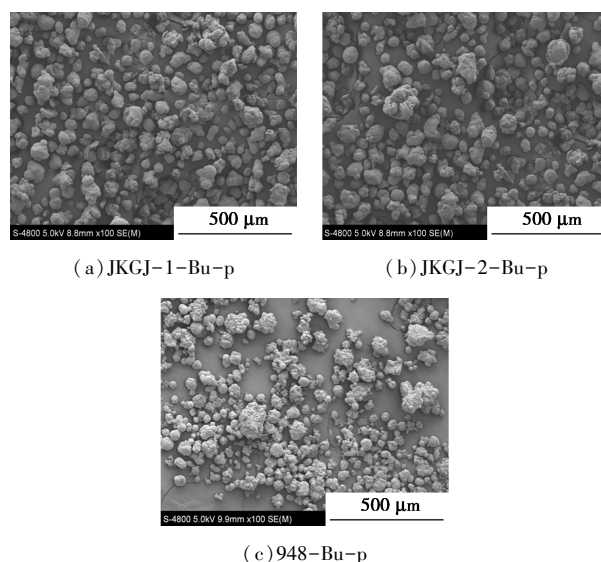


图 6 样品 JKGJ-1-Bu-p、JKGJ-2-Bu-p 和 948-Bu-p 聚合粉料的 SEM 照片

堆积孔,聚乙烯催化剂更易于在均匀有序孔道中分散和运动^[12]。此外,2 种介孔复合材料孔壁机械强度适中,在乙烯聚合反应时,参加反应的催化剂缓慢释放,充分发挥了催化效果,整个聚合反应非常平稳

有序,因此聚合反应后得到的聚乙烯产品很好地复原了催化剂的形态,基本没有破碎,这也是其催化活性较高的另一个原因。催化剂JKGJ-1-Bu的活性略高于JKGJ-2-Bu,这是由于JKGJ-1平均孔径为7.9、31 nm,介孔部分的孔径为7.9 nm,高于JKGJ-2介孔孔径2.5 nm。相比无序的硅胶纳米粒子的堆积孔,在进行聚乙烯催化剂负载过程中催化剂更容易进入有序的介孔孔道,介孔部分相对大的孔径更容易诱导催化剂进入,提高催化剂的负载效果^[16],因此在进行乙烯聚合时介孔部分更大孔径的JKGJ-1显示了更高的催化活性。在进行介孔硅胶工业生产时介孔部分孔径可以控制在8 nm左右。

从表3中还可以看出,2种介孔硅胶复合材料作为催化剂载体生产的聚乙烯产品堆密度和工业用948硅胶作为载体并进行乙烯聚合后得到聚乙烯产品的堆密度相近。平均粒径 D_{50} 均在50 μm 左右,与工业用948硅胶得到的粉料粒度相一致。从树脂筛分结果可以看出,在20目以下和200目以上的粉料均少于工业用948硅胶得到的粉料,说明2种新型材料制得聚乙烯粉料具有较好的颗粒形态,基本没有碎粉,完全可以进行应用生产。

由图6中可以看出,2种新型材料制得聚乙烯粉料球体度较为均匀,优于948硅胶制得的聚乙烯粉料,具有后加工性能。聚乙烯粉料重要物性参数堆密度、熔融指数、平均粒径 D_{50} 以及碎粉率均优于工业用948硅胶得到的粉料物性^[17]。这也印证了表3得到的聚乙烯产品碎粉筛分结果。

3 结论

(1)通过高效打浆球磨方法制备了介孔硅胶材料浆料,利用离心喷雾干燥法对浆料进行造粒,合成了2种拥有有序介孔结构单元的球体度均匀、分散且机械强度高的介孔硅胶复合材料。

(2)利用2种介孔硅胶复合材料制备得到的催化剂的催化活性是工业用948硅胶得到聚乙烯催化剂的4倍。

(3)利用新材料进行乙烯聚合反应后得到的聚乙烯产品性能和工业聚乙烯产品相当。

(4)由于2种新型材料均采用价格低廉的水玻璃和浓硫酸为主要原料,因此大大降低了产品的造价。由于目前产品已经稳定进行中试生产,为我国聚乙烯载体工业化生产提供了理论指导。

参考文献

- [1] 周彬广,李峻,李艳超,等.茂金属催化剂催化乙烯聚合制备聚乙烯蜡的瓶颈分析[J].塑料工业,2022,50(1):18-22.
- [2] 王新威,张玉梅,孙勇飞.超高分子量聚乙烯材料的研究进展[J].化工进展,2020,39(9):3403-3420.
- [3] Wu Y,Zhang Y,Zhou J,et al.Recent progress on functional mesoporous materials as catalysts in organic synthesis[J].Emergent Mater,2020,(3):247-266.
- [4] Li W,Liu J,Zhao D.Mesoporous materials for energy conversion and storage devices[J].Nature Reviews Materials,2016,1(6):1-17.
- [5] Zhang W,Zhu K,Ren W,et al.Recent advances in the marriage of catalyst nanoparticles and mesoporous supports[J].Advanced Materials Interfaces,2022,9:2101528.
- [6] 亢宇,张明森,王洪涛,等.不同形貌介孔材料催化剂的制备及在乙烯聚合中的应用等[J].化工进展,2012,5(31):2-7.
- [7] 亢宇,张明森,谢伦嘉,等.空心球状介孔硅基材料负载茂金属催化剂及催化乙烯聚合的研究[J].石油化工,2012,1(41):28-33.
- [8] 中国石油化工股份有限公司,中国石油化工股份有限公司北京化工研究院.一种氯化镁负载茂金属催化剂组分及其制法和应用;中国,101172988A[P].2003-01-08.
- [9] 中国石油化工股份有限公司,中国石油化工股份有限公司北京化工研究院.一种氯化镁负载非茂西佛碱催化剂组分及其制法和应用;中国,101172988A[P].2008-05-07.
- [10] 邓晓音,郑刚,陈伟,等.茂金属单活性中心复合催化剂制备双峰聚乙烯[J].石油化工,2007,36(11):1114-1118.
- [11] Zhao D Y,Feng J L,Huo Q S,et al.Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J].Science,1998,279(2):548-550.
- [12] Beatriz Paredes,Rafael van Grieken,Alicia Carrero,et al.Ethylene/1-hexene copolymers produced with MAO/(nBuCp)₂ZrCl₂ supported on SBA-15 materials with different pore sizes[J].Macromol Chem Phys,2011,212:1590-1599.
- [13] Jae Seon Baik,Sang A Kim,DaeWoong Jung,et al.Colloidal supraballs of mesoporous silica nanoparticles as bioresorbable adhesives for hydrogels[J].Chemistry of Materials,2022,2(34):584-593.
- [14] 张鹏,李丽,徐人威,等.茂金属催化剂的表征及其聚合性能[J].合成树脂及塑料,2018,35(1):58-61.
- [15] 乔彤森,王雄,韩晓昱.淤浆法模试中茂金属聚乙烯粉料结块的原因分析[J].化工技术与开发,2023,6(52):65-67.
- [16] 董晓龙,李素云,高玉李.茂金属@硅氧倍半聚合物催化体系的构建及其在烯炔聚合反应中的催化性能化学研究[J].化工研究,2022,33(4):306-316.
- [17] 杨岭.超高分子量聚乙烯催化聚合研究进展[J].石油化工,2019,48(7):741-745.■