

硅烷类外给电子体在聚烯烃中的应用进展

蒋 攀¹ 董 红¹ 陈道伟² 郑云峰² 瞿志荣¹ 伍 川^{1*}

(1.杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室,杭州 311121;

2.开化合成有机硅新材料研究院,开化 324300)

摘 要 综述了硅烷类化合物作为外给电子体在 Ziegler-Natta 催化体系中的应用及其对聚烯烃性能的影响,讨论了硅烷化合物的分子结构和取代基空间位阻对聚烯烃立体规整度和相对分子质量分布的影响,在总结近期硅烷类外给电子体研究进展的基础上,对未来硅烷类外给电子体的发展趋势进行了展望。

关键词 外给电子体,硅烷类化合物,Ziegler-Natta 催化剂,聚烯烃

Progress in the application of silanes as external donors in polyolefins

Jiang Pan¹ Dong Hong¹ Chen Daowei² Zheng Yunfeng² Qu Zhirong¹ Wu Chuan¹

(1.Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology,Ministry of Education,

Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121;2.Novel Silicone Research Institute

Affiliated to Kaihua Synthetic Material Co.,Ltd.,Kaihua 324300)

Abstract The application of silane compounds as external electron donor in Ziegler-Natta catalytic system and its influence on the properties of polyolefins were reviewed,together with a discussion was conducted on the influence of the molecular structure of silane compounds and steric hindrance of substituents on the tacticity and molecular weight distribution of polyolefins.Based on the summarization of the recent research progress of silane-based electron-donors, the prospect of silane-based electron donor in the future was also presented.

Key words external electron donor,silane compound,Ziegler-Natta catalyst,polyolefin

聚烯烃具有原料丰富、价格低廉、加工容易及综合性能优良等优点,是当今产量最大、应用最为广泛的高分子材料,其中尤其以聚乙烯和聚丙烯最为重要。随着全球对聚烯烃材料需求的不断增长,对特定结构、种类和功能的聚烯烃材料提出了新的要求,影响聚烯烃结构和性能的最重要因素就是催化剂,而给电子体则是调控聚烯烃催化性能的关键因素。

齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂是目前工业生产高立体等规度聚烯烃最重要的催化剂^[1]。20 世纪 80 年代,三井和蒙埃公司将二苯基二甲氧基硅烷作为外给电子体用于丙烯聚合过程,不仅将催化剂的时空收率提高到 1000kg/(g·h),而且生产的聚丙烯等规度和表观密度都得到很大提高。此后,硅烷类外给电子体成为聚烯烃领域研究热点之一。研

究证实,作为外给电子体的有机硅烷类化合物对聚烯烃的关键性能(如等规度、相对分子质量及分布、力学性能等)和催化剂效率具有非常重要的调节作用^[2-4],以 MgCl₂ 负载的 TiCl₄ 为主催化剂、烷基铝为副催化剂、二酯类化合物为内给电子体及烷氧基硅烷为外给电子体构成的催化体系是目前应用最广泛的 Ziegler-Natta 催化体系^[5-6]。内给电子体指的是在固体催化剂制备过程中预先加入的给电子体,而外给电子体则是在聚合过程中原位加入的给电子体。外给电子体与内给电子体配合同时使用,有望获得高效立体调节的效果。目前,聚烯烃中常见的硅烷类外给电子体主要包括甲基环己基二甲氧基硅烷(Donor-C)、二环戊基二甲氧基硅烷(Donor-D)及二异丙基二甲氧基硅烷(Donor-P)等。

基金项目:浙江省公益技术应用研究项目(2017C31107)

作者简介:蒋攀(1995-),男,硕士研究生,研究方向为有机硅高分子材料。

联系人:伍川(1970-),男,研究员,博士,主要从事有机硅材料研究。

1 硅烷类外给电子体的种类及对聚烯烃性能的影响

1.1 硅烷类外给电子体的作用机理

作为 Ziegler-Natta 催化体系的外给电子体,硅烷类化合物对聚烯烃等规度的调控机制及影响途径与其他的外给电子体相近,即外给电子体主要通过作用于催化剂的活性中心来改变聚烯烃的结构。

烷氧基硅烷分子中取代基的大小和数量以及硅烷分子中的烃基对催化剂活性中心的影响较大^[7], Ziegler-Natta 催化体系中通常存在多个活性中心,既包括无规活性中心,也包含等规活性中心,烯烃在不同活性中心上发生聚合反应,生成无规、等规或间规的烯烃聚合物,但各种活性中心的具体数目难以确定^[8],而在外给电子体作用下,无规活性中心将被毒化,等规活性中心则被活化,由此可实现催化体系中无规活性中心向等规活性中心的转变,从而影响聚烯烃的分子结构和性能。

在 MgCl_2 负载的 Ziegler-Natta 催化体系中,内给电子体与 Mg 和 Ti 原子配位后形成含有 1 个空位的高等规催化活性中心。与此同时,部分内给电子体被烷基铝替换后从催化剂表面迁移,导致部分高等规活性中心演变为无规活性中心^[9-10]。若加入外给电子体,则其可代替内给电子体与活性中心进行配位,进而将无规活性中心又转换为等规活性中心。此外,外给电子体还可以与游离的烷基铝进行配位和反应,避免了游离的烷基铝对活性中心的过度还原所引起的失活现象。

事实上,外给电子体对所有的活性中心都具有毒化作用,只不过由于无规活性中心的 Lewis 酸性强于等规活性中心,因此外给电子体可选择性地优先毒化无规活性中心^[11];另一方面,大多数外给电子体均含有长链或者大位阻的有机官能团,外给电子体的位阻效应能使无规活性中心转变为次高等规活性中心,由此相对增加了等规活性中心的数量,提高了催化剂的等规催化能力。

分子体积是影响外给电子体性能的重要因素。外给电子体对非等规活性中心屏蔽作用的大小与分子体积大小有关,分子体积越大,屏蔽效应越强,催化活性降低越明显。当外给电子体的给电子能力越强时,其与活性中心配位时需克服的推电子效应也越大,削弱了烷基与 Ti 原子间的联结,聚合活性也越大。外给电子体的结构与烯烃聚合活性和立体定向能力有关。Ziegler-Natta 催化体系是由多组分构

成的复杂催化体系,组成不同的主催化剂、副催化剂及不同的制备工艺,使得聚烯烃产品呈现出非常显著的品质差异。

1.2 硅烷类外给电子体的种类

硅烷类外给电子体是分子内含有 2 个及 2 个以上烷氧基官能团的有机硅化合物,外给电子体对 Ziegler-Natta 催化剂催化性能的影响主要与硅原子直接相连的取代基的大小和种类有关^[12-13]。二烷基二甲氧基硅烷是聚烯烃中最常用的外给电子体,其化学结构中取代基 R^1 和 R^2 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、环己基或苯基等, R^3 为甲基或乙基。

因苯基烷氧基硅烷含有对人体有害的苯基官能团,因此环烷基烷氧基硅烷逐渐替代苯基烷氧基硅烷成为烷基烷氧基硅烷外给电子体,但环烷基烷氧基硅烷的制备较为困难。为了获得低成本、高催化活性的硅烷外给电子体,噻吩基、吗啉基、哌啶基、哌嗪等含 N、S、O 等杂原子硅烷类外给电子体的开发引起业界广泛关注。制备这些含有杂原子的烷氧基硅烷外给电子体比较简单、副反应少且产物易于分离,这些新型的外给电子体可提高聚合活性和定向聚合能力^[14],含氮原子的胺基烷氧基硅烷在烯烃聚合中表现出优异的综合性能,引起业界重度关注。

1.3 硅烷类外给电子体结构对聚烯烃性能的影响

硅烷类外给电子体在使无规活性中心失活和活化等规活性中心时不但具有选择性,而且不同结构的硅烷类外给电子体毒化无规活性中心和活化等规活性中心的能力也有差异,从而导致聚合物的等规度和催化剂活性不同。

与硅原子相连的烷氧基官能团的数量是影响聚合物等规度和相对分子质量的重要因素。烷氧基官能团的数目越多,外给电子体的选择性去活化效率越高。在含有 2 个或 3 个烷氧基官能团的硅烷作用下,烯烃聚合得到的聚烯烃等规度较高。当硅烷分子中含有 1 个以上的烷氧基官能团时,烷氧基硅烷除了与烷基铝配位形成复合物外,残留的未配位烷氧基官能团可选择性地使无规活性中心失活^[15],残留的烷氧基官能团数目越多,其对无规活性中心的去活化能力越强,从而降低了催化剂的活性。由于外给电子体对所有类型的活性中心都有毒化作用,因此烷氧基浓度的升高势必会造成活性中心浓度的下降。对于丙烯聚合用 Ziegler-Natta 催化体系,硅烷类外给电子体中烷氧基官能团的数目对催化聚合体系活性影响的顺序如下:二烷基硅烷类外给电子体 > 三烷基硅烷类外给电子体 > 四烷基硅烷

类外给电子体^[16]。由于二烷氧基硅烷外给电子体的最高已占轨道(HOMO 能级)较高,其与烷基铝的配位能力更强,具有更好的立构定向性,因此二烷氧基硅烷外给电子体能更有效地选择性地活化非等规活性中心,而使等规活性中心保持活性,所以加入二烷氧基硅烷外给电子体时,制备的聚丙烯等规度较高。

除了烷氧基官能团的数目会影响聚合物的等规度和相对分子质量外,烷氧基官能团的体积对聚合物的影响也很大。当硅烷类外给电子体中含有甲氧基等体积较小的烷氧基官能团时,所制聚烯烃的等规度、相对分子质量和产率均较高,而乙氧基等体积较大的烷氧基官能团对氧原子存在屏蔽作用,会阻碍氧原子与活性中心配位,导致聚合物等规度下降;另一方面,乙氧基硅烷的给电子能力强于甲氧基硅烷,其对催化活性中心的钝化作用更强,造成活性中心减少。聚烯烃中常见的有机烷氧基官能团的选择性去活化效率按乙氧基>甲基>丙基的顺序降低^[15]。

硅烷类外给电子体分子结构类型对聚合产物结构和性能的影响引起科研人员的高度关注。Härkönen 等^[17]对烷氧基硅烷外给电子体进行较为系统的研究,提出负载型 Ziegler-Natta 催化体系中最优的硅烷外给电子体结构是含有 2 个较小的烷氧基(如甲基或乙基)官能团和 2 个与硅原子直接相连的树枝状烷基官能团,与硅原子直接相连的烷基取代基的大小和种类对聚合物等规度也有显著影响,聚合物的等规度随烷基体积增大而增加;当烷基基团分子大小适宜时,大多数的无规活性中心选择性失活,但催化剂的总活性几乎不变。烷氧基硅烷分子中的烷基对聚合物分子结构和性能的影响也被证实^[18],烷氧基硅烷分子中含有体积适当的烷基取代基有利于改善 Ziegler-Natta 催化剂的催化活性和聚丙烯的热性能、等规度及全同立构长度,而体积过大的烷基取代基则不利于改善聚丙烯的性能,但中心硅原子上连接支化的烷基取代基时,烷基取代基的支化度对改善聚丙烯的结构和性能起主要作用。烷基取代基的空间效应可使非特异性活性中心选择性失活,体积较大的非线性烷基可以阻止络合物对全同立构中心失活的不利影响,但当烷基官能团体积较小时,烷基取代基对活性中心失活的选择性会大幅度降低^[19]。当硅烷类外给电子体分子中含有至少 1 个与硅原子相连的二级或三级烷基(如异丙基、叔丁基、环戊基、环己基以及苯环等)时,Ziegler-

Natta 催化剂活性较高且有利于提高聚合物的等规度,烷基分子尺寸对聚丙烯等规度的影响遵循以下顺序:异丙基>苯基=丁基>甲基。

由此可见,作为硅烷类外给电子体的硅烷化合物,其分子中应含有 2 个或 3 个烷氧基官能团及至少 1 个体积较大的树枝状烷基官能团,才能使催化剂的活性和立体选择性得到有效改善。

除了烷基取代的二烷氧基或者三烷氧基硅烷外,胺基类硅烷作为聚烯烃外给电子体的研究也是近期研究的热点之一。胺基硅烷作为外给电子体的特点是在保持聚合物高等规度的同时,可使聚合物具有更宽的相对分子质量分布^[20-21]。如前所述,适宜结构的烷基烷氧基硅烷分子中应含有至少 1 个与硅原子直接连接的仲碳或叔碳基团,从结构上看,二烷基的胺基和环胺基类似于仲烷基和环烷基,因此带有类似结构的胺基硅烷可能具有优异的性能;此外,胺基硅烷中富电子的氮原子也能参与活性中心配位,给活性中心的分布带来更广泛的影响,从而可制备具有宽相对分子质量分布等独特性能的聚丙烯^[22]。

Ikeuchi 等^[23]系统研究了胺基二甲氧基硅烷对聚丙烯性能的影响,在所考察的双胺基硅烷中,以二(二甲基胺基)二甲氧基硅烷为外给电子体得到的聚合物等规度最高,与几何结构相近的二异丙基二甲氧基硅烷的等规定向性几乎相同;加入含有哌啶基的硅烷可获得等规度较高(97.3%~97.9%)的聚合物,聚合物的相对分子质量和聚合反应活性也与二环己基二甲氧基硅烷接近,在所考察的哌啶基硅烷中,以二哌啶基二甲氧基硅烷为外给电子体制备的聚合物等规度最高,达到 98.5%。进一步的研究表明,哌啶基取代基和环己基取代基同样在等规活性中心的形成中发挥了决定性作用。

在丙烯聚合中,含有单个氮原子的胺基硅烷外给电子体(二哌啶基二甲氧基硅烷)表现良好^[24-25]。含有多个氮原子的胺基硅烷,如二哌啶基二甲氧基硅烷(Donor-Py)、二吗啉基二甲氧基硅烷(Donor-Pm)、二(1-甲基哌啶)二甲氧基硅烷(Donor-Pz)和二(1-异丙基哌啶)二甲氧基硅烷(Donor-Pi)也被成功合成并考察了其对聚合物结构和性能的影响^[26]。结果表明:若在丙烯聚合时加入含有 2 个氮原子的 Donor-Pz 和 Donor-Pi 作为外给电子体,制备的聚丙烯相对分子质量分布大于 8.0,尤其是当氮原子上连接有更大的烷基取代基(Donor-Pi)时,聚合物的相对分子质量分布达到 11.2 左右。由此可见,含

有较多氮原子的胺基硅烷更有利于提高聚丙烯产品的相对分子质量分布。

在总结烃基和胺基取代的烷氧基硅烷对聚烯烃产品性能影响的基础上,研究人员针对烷氧基硅烷外给电子体的结构开展了研究工作^[27],明确了影响高等规度聚烯烃的重要参数,进而用于指导各种二甲氧基硅烷的设计与合成,研制的 1,1-二甲氧基-2,6-二乙基硅环己烷在高等规度聚丙烯生产中表现出优异的性能。在环烷基的不同位置引入不同种类和大小的位阻基团对外给电子体的功效具有不同的影响,当在环烷基的位置引入位阻基团时,可有效地提高外给电子体的选择去活化能力^[28]。

杯芳烃外给电子体也属于环烷基烷氧基硅烷类外给电子体,可由苯酚和甲醛在碱性条件下缩合得到^[29]。杯芳烃外给电子体具有环状结构,内环苯酚上的—OH 可以转化成—OR,虽然杯芳烃外给电子体对 Ziegler-Natta 催化剂活性影响不大,但聚烯烃产物的等规度得到了明显提高。从分子结构上看,杯芳烃硅氧烷取代物同时含有醚键和硅氧键 2 种给电子特征键,这也为新型外给电子体分子结构设计提供了指导。

上述硅烷类外给电子体除了单独使用外,也可采用多种硅烷类外给电子体复配使用,不同的外给电子体对烯烃聚合影响不同,得到的产品性质也有差异,复配使用时聚合反应活性和聚合物的综合性能可能会更加优异。因此,外给电子体的复合技术也是目前的研究热点之一。

2 硅烷类外给电子体的制备方法

2.1 烃基烷氧基硅烷的制备方法

烃基烷氧基硅烷的制备主要是引入烷氧基团和非烷氧基团。烃基烷氧基硅烷的制备方法主要有氯硅烷醇解法、格氏试剂法、钠缩合法等。

2.1.1 氯硅烷醇解法

氯硅烷 R_nSiCl_{4-n} 与醇 $R'OH$ 进行醇解反应是制备有机烷氧基硅烷最重要的方法之一,醇解反应可将烷氧基团引入硅烷分子中。氯硅烷醇解是可逆反应,使用过量的醇并及时脱除生成的 HCl 有利于反应向正向进行,提高产率。降低反应体系中 HCl 的含量可通过加入低沸点溶剂、通入 N_2 或加入 HCl 吸收剂等方法实现,例如二苯基二甲氧基硅烷的传统合成方法就是利用二苯基二氯硅烷与甲醇之间的醇解反应,该工艺简单,过程容易控制,但产品中残留有害的多氯联苯,因此该方法逐渐被其他方

法所代替。

2.1.2 格氏试剂法

格氏试剂法由俄国化学家安德里安诺夫于 1938 年首次提出,他使用该方法通过四乙氧基硅烷 $Si(EtO)_4$ 与格氏试剂 $RMgX$ (X 为卤素原子)反应制备烷基烷氧基硅烷 $R_nSi(OEt)_{4-n}$ 。格氏试剂法通常需要使用四氢呋喃、乙醚等醚类溶剂,格氏试剂也需要原位制备,但随后的反应可一步完成,产物选择性高且易于分离。格氏试剂与含有 $Si-OR$ 及 $Si-X$ 键的硅烷都可发生取代反应,进而将烷基、芳基等官能团引入硅烷分子,通过优化反应温度、原材料配比等条件,可以得到各种取代度的有机硅化合物。

二环己基二甲氧基硅烷可通过格氏试剂法一步合成,再经过滤和减压蒸馏得到产物,产率为 85.6%^[30]。

二苯基二甲氧基硅烷除了通过传统的氯硅烷醇解法制备外,可也采用格氏试剂法制备^[31]。以四甲氧基硅烷、氯苯、溴苯、镁粉为原料,在四氢呋喃与甲苯的混合溶剂中进行格氏反应,经过滤、蒸馏脱除溶剂及减压精馏得到二苯基二甲氧基硅烷产品,产品收率为 84%,纯度为 99%且不含多氯联苯。

2.1.3 钠缩合法

金属钠促进下的卤代烃与卤硅烷之间的缩合反应比较剧烈,副反应较多。使用全卤代硅烷与卤代烃进行反应,主要得到混合取代产物,很难控制取代基的个数。若用烷氧基硅烷代替卤硅烷与卤代烃反应,则容易得到低取代度的产物,而且反应条件温和,组分间沸点差距较大,易于分离提纯;与氯硅烷相比,烷氧基硅烷呈中性,钠缩合法对设备的腐蚀性小,工艺简单,在我国应用较广泛。

2.1.4 其他方法

近代及当代化学合成方法学的迅速发展为化合物的合成开辟了新的途径。在催化剂作用下,含活泼氢的硅烷可与醇经脱氢偶联反应生成烷氧基硅烷。Blandez 等^[32]制备了掺杂铜纳米粒子的石墨烯金属催化剂,该催化剂对氢硅烷与醇的脱氢偶联具有高度的催化活性。

环烷基烷氧基硅烷常用硅氢加成法制备得到,先将含氢氯硅烷与不饱和烯烃进行硅氢加成反应得到环烷基取代的氯硅烷,然后将其醇解得到有机烷氧基硅烷。例如,以二氯硅烷和环戊烯为原料,在 Karstedt 催化剂(铂的乙烯基硅氧烷络合物)作用下,经硅氢加成反应制得中间体二环戊基二氯硅烷

后,再用甲醇醇解得到目标产物二环戊基二甲氧基硅烷。粗产物经减压蒸馏后,再经过精馏得到最终产品。优化实验条件后,二环戊基二氯硅烷的转化率可达 87.6%,二环戊基二甲氧基硅烷的收率为 79.5%,分离产品的纯度达到 99.62%^[33]。

2.2 胺基硅烷的合成

Si—N 键可通过多种途径形成,主要包括卤硅烷、氢硅烷、硅醇及硅氧烷等硅烷的胺解反应和有机金属试剂与胺基的交换反应。胺解反应中,硅卤烷的胺解最为简单易行,若解决反应平衡移动问题则能达到较高的产率;胺基上的活泼氢在有机金属试剂作用下,可与烷氧基硅烷或氯硅烷反应得到胺基硅烷。Ikeuchi 等^[23]通过胺基锂试剂与甲氧基硅烷反应,制备了一系列胺基硅氧烷,其中二哌啶基二甲氧基硅烷收率达到 92.7%。

3 结语及展望

硅烷类外给电子体在聚烯烃工业中发挥了重要的作用,烃基烷氧基硅烷外给电子体的性能主要由烷氧基和烃基的数目和体积所决定,性能优异的烃基烷氧基硅烷应具有 2 个及以上体积较小的烷氧基(如甲基和乙基)官能团和至少 1 个具有一定空间位阻的树枝状烃基,胺基类烷氧基硅烷和环烷基烷氧基硅烷是两类新型的硅烷类外给电子体,硅烷分子的电子效应和空间位阻效应对烯烃聚合反应过程及聚烯烃的性能具有明显的影响。

结合当前硅烷类外给电子体的发展状况,未来硅烷类外给电子体的研究重点可能体现在以下几方面:

(1)外给电子体作用机理研究。外给电子体的作用机理目前尚不明确,认清外给电子体在烯烃聚合反应过程的作用机制和影响途径,有助于新型硅烷类外给电子体结构的设计开发及烯烃聚合反应过程的控制。

(2)硅烷类外给电子体的多官能团化。在硅烷化合物中引入 N,S,O,P 等多种官能团,使具有不同给电子能力的官能团起到互补作用,有望得到综合性能更好的聚烯烃产品。

(3)硅烷类外给电子体复配技术。不同的给电子体具有不同的性能,将不同的硅烷类外给电子体进行复配或将其与其他种类的外给电子体进行复配,有望获得更好的催化性能。

参考文献

[1] Qiao J, Guo M, Wang L, et al. Recent advances in polyolefin

technology[J]. Polymer Chemistry, 2011, 2(8): 1611-1623.

- [2] 胡友良, 常贺飞, 李化毅, 等. 内外给电子体在丙烯聚合 Ziegler-Natta 催化体系中作用的研究进展(上)[J]. 石油化工, 2013, 42(11): 1189-1196.
- [3] Fu Z, Tu S, Fan Z. Effect of the combined external electron donors on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in-reactor alloys prepared by high-efficiency industrial Ziegler-Natta catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(17): 5887-5894.
- [4] Zhou Q, Xu H, Wang A, et al. Polypropylene with high melt flow rate and high isotacticity prepared by phosphate-mixed external donors[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(15). DOI: 10.1002/APP.44704.
- [5] Patil H, Vyas P, Bhajiwala H, et al. Alkoxy silanes as external donors for polypropylene procatalyst: study on polymerization performance and effect on resin properties[J]. Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing, 2012, 51(5): 466-472.
- [6] Zakirov M I, Kleiner V I, Adrov O I, et al. Effect of electron donors on polymerization of propylene in the presence of titanium-magnesium catalysts[J]. Polymer Science, 2010, 52(9/10): 584-588.
- [7] Seppälä J V, Härkönen M, Luciani L. Effect of the structure of external alkoxy silane donors on the polymerization of propene with high activity Ziegler-Natta catalysts[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1989, 190(190): 2535-2550.
- [8] Bukatov G D, Zakharov V A, Barabanov A A. Mechanism of olefin polymerization on supported Ziegler-Natta catalysts based on data on the number of active centers and propagation rate constants[J]. Kinetics & Catalysis, 2005, 46(2): 166-176.
- [9] Sacchi M C, Forlini F, Tritto I, et al. Activation effect of alkoxy silanes as external donors in magnesium chloride-supported Ziegler-Natta catalysts[J]. Macromolecules, 1992, 25(22): 5914-5918.
- [10] Forte M C, Coutinho F M B. The influence of catalyst system and polymerization conditions on polypropylene properties[J]. European Polymer Journal, 1996, 32(5): 605-611.
- [11] 袁春海, 李化毅, 胡友良. 外给电子体对聚丙烯性能的影响[J]. 高分子通报, 2009(10): 38-42.
- [12] Seth M, Ziegler T. Polymerization properties of a heterogeneous Ziegler-Natta catalyst modified by a base: a theoretical study[J]. Macromolecules, 2003, 36(17): 6613-6623.
- [13] Stukalov D V, Zakharov V A. Active site formation in MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts. A density functional theory study[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(51): 21376-21382.
- [14] 于诗宇, 王淑英. 烷氧基硅烷类外给电子体的专利分析[J]. 广州化工, 2017, 45(9): 1-2.
- [15] 袁炜, 黄河, 焦洪桥, 等. 聚丙烯制备中的外给电子体技术[J]. 高分子通报, 2012(9): 15-28.
- [16] 杨光, 毕福勇, 宋文波, 等. 硅烷类外给电子体对 Ziegler-Natta

- 催化剂催化丙烯聚合的影响[J].石油化工,2013,42(2):152-157.
- [17] Härkönen M, Seppälä J V. External silane donors in Ziegler-Natta catalysis. An approach to the optimum structure of the donor[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1991, 192(12): 2857-2863.
- [18] Zhou Q, Zheng T, Li H, et al. The effects of some new alkoxysilane external donors on propylene polymerization in MgCl_2 -supported Ziegler-Natta[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(46): 17929-17936.
- [19] 谭魁龙, 李振昊, 李志飞, 等. 丙烯聚合中硅烷类外给电子体及其复配技术研究进展[J]. 高分子通报, 2013(6): 12-18.
- [20] Wondimagegn T, Ziegler T. The role of external alkoxysilane donors on stereoselectivity and molecular weight in MgCl_2 -supported Ziegler-Natta propylene polymerization: a density functional theory study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1): 1027-1033.
- [21] Yan Y, Ren H, Li L, et al. Effect of aminosilane compounds as external donors on isospecific polymerizations of 1-butene with $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DIBP}$ catalyst[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(1): 221-227.
- [22] 李化毅, 胡友良. 丙烯聚合用 Ziegler-Natta 催化剂内、外给电子体研究的最新进展[J]. 高分子通报, 2011(10): 94-98.
- [23] Ikeuchi H, Yano T, Ikai S, et al. Study on aminosilane compounds as external electron donors in isospecific propylene polymerization[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2003, 193(1/2): 207-215.
- [24] Chang H F, Ren S T, Zheng T, et al. Study on the influence of different substituted groups of the external donors on propylene polymerization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013, 13(2): 199-207.
- [25] Ren H, Yang M, Li H, et al. Studies on aminosilane compounds as external electron donors in 1-butene polymerization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011, 11(12): 1412-1418.
- [26] Chang H, Li H, Zheng T, et al. The effects of new aminosilane compounds as external donors on propylene polymerization[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(9): 554.
- [27] Grison C, Batt-Coutrot D, Malinge J, et al. Synthesis and evaluation of 1, 3-diethyl-2, 2-dimethoxymethylcyclohexane, an external electron donor in Ziegler-Natta catalysis[J]. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry, 2001, 4(12): 893-898.
- [28] Batt-Coutrot D, Wolf V, Malinge J, et al. Study of dimethoxysilacycloalkanes as external donors in Ziegler-Natta stereospecific propylene polymerisation[J]. Polymer Bulletin, 2005, 54(6): 377-385.
- [29] Kemp R A, Brown D S, Lattman M, et al. Calixarenes as a new class of external electron donors in Ziegler-Natta polypropylene catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 1999, 149(1): 125-133.
- [30] 魏鹏, 霍晓剑, 鲍筠, 等. 格氏法一步合成二环己基二甲氧基硅烷[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(12): 59-61.
- [31] 陈发德, 辛小乐, 姜振华. 格氏法合成二苯基二甲氧基硅烷[J]. 有机硅材料, 2014, 28(2): 84-86.
- [32] Blandez J F, Primo A, Asiri A M, et al. Copper nanoparticles supported on doped graphenes as catalyst for the dehydrogenative coupling of silanes and alcohols[J]. Angewandte Chemie, 2014, 53(46): 12581-12586.
- [33] 曾小君, 华巍. 二环戊基二甲氧基硅烷的合成工艺研究[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(12): 28-32.

收稿日期: 2018-01-31

修稿日期: 2019-02-27

(上接第 48 页)

- [30] 陶翠. MO_x 电极的制备与改性及电催化氧化有机废水的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2017.
- [31] Li S, Zhang G, Zhang W, et al. Microwave enhanced fenton-like process for degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using $\text{Pb-BiFeO}_3/\text{rGO}$ as heterogeneous catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 756-764.
- [32] Wang X, Dou L, Yang L, et al. Hierarchical structured $\text{MnO}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibrous membranes with superb flexibility and enhanced catalytic performance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324(Part B): 203-212.
- [33] Nie G, Li Z, Lu X, et al. Fabrication of polyacrylonitrile/CuS composite nanofibers and their recycled application in catalysis for dye degradation[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 595-600.
- [34] Wang J, Liu C, Lu T, et al. Iron-copper bimetallic nanoparticles supported on hollow mesoporous silica spheres: an effective heterogeneous Fenton catalyst for orange II degradation[J]. Rsc Advances, 2015, 5(85): 69593-69605.
- [35] Wang J, Liu C, Li J, et al. In-situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 316-325.
- [36] He J, Zhou M, Wang L, et al. Electrospinning in situ synthesis of graphene-doped porous copper indium disulfide/carbon composite nanofibers for highly efficient counter electrode in dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2016, 215: 626-636.

收稿日期: 2018-01-25