

线性低密度聚乙烯催化剂研究进展

罗万婕（中国石油大连石化公司，辽宁 大连 116033）

摘要：线性低密度聚乙烯催化剂经历了从早期到现代的多代发展，各代催化剂在组成、结构及性能上均有显著改进。齐格勒-纳塔催化剂、铬系催化剂、茂金属催化剂及其他新型催化剂各具特色，在催化机理、活性中心分布及对聚乙烯产品性能的影响方面表现出多样性。本文全面梳理线性低密度聚乙烯催化剂的研究进展，系统分析各类催化剂的特点、发展历程及其面临的挑战，希望可以提升线性低密度聚乙烯催化剂的性能、优化产品质量并推动塑料工业的可持续发展。

关键词：线性低密度聚乙烯催化剂；研究进展

中图分类号：TQ325.1+2

文献标识码：A

文章编号：1674-5167(2025)029-0001-03

Research progress on linear low-density polyethylene catalysts

Luo Wanjie (China Petroleum Dalian Petrochemical Company, Dalian Liaoning 116033, China)

Abstract: Linear low-density polyethylene catalysts have undergone multiple generations of development from early to modern times, and each generation of catalysts has significantly improved in composition, structure, and performance. Ziegler Natta catalysts, chromium based catalysts, metallocene catalysts, and other novel catalysts each have their own characteristics, showing diversity in catalytic mechanisms, active center distribution, and their impact on the performance of polyethylene products. This article comprehensively reviews the research progress of linear low-density polyethylene catalysts, systematically analyzes the characteristics, development history, and challenges faced by various catalysts, and hopes to improve the performance of linear low-density polyethylene catalysts, optimize product quality, and promote the sustainable development of the plastic industry.

Keywords: linear low-density polyethylene catalyst; Research Progress

在聚乙烯树脂当中，线性低密度聚乙烯是产量最大的品种，其在塑料工业当中也发挥着非常重要的作用。从结构来看，线性低密度聚乙烯呈线型， α -烯烃单体的引入能够推进支链的形成，使材料拥有独特的物理性能。同时，由于线性低密度聚乙烯的力学性能比较优良，加上其在低温条件下能够保持良好、稳定状态，耐穿刺性也较为优异，应用范围广阔，在包装行业、农业领域以及电线电缆等中都得到了有效运用。可以加快制造柔性包装薄膜、优质农用薄膜等，很好地满足各项生产活动的开展需求，推动相关行业的发展。因此，为了实现线性低密度聚乙烯应用效能的提升，专业技术人员需尽快加大对相关催化剂的研究力度，使产品的质量实现大幅提升，助力塑料行业的稳步健康发展。

1 线性低密度聚乙烯催化剂的发展历程

1.1 早期催化剂

在线性低密度聚乙烯聚乙烯催化剂的发展历程当中，早期催化剂实现了从第一代向第二代的发展。齐格勒-纳塔催化剂是第一代线性低密度聚乙烯催化剂的重要代表，主要由I-III族金属元素的烷基卤化物或烷基化合物以及IV-VIII族过渡金属元素复合物等组成，从载体结构来看，大多是无机氧化物，金属和载体之间能够发生相互作用转变为活性中心，发挥作用。

然而，从应用效果来看，第一代催化剂的催化活性并不强，腐蚀性不容忽视，常常会引发聚乙烯产品的催化剂残留，工作人员也需要花费较多的时间和精力对聚乙烯产品进行处理，降低了生产效率与质量。不仅如此，催化活性中心还存在分布不均匀的问题，分散了聚乙烯产品的分子量分布，限制着产品力学性能的发挥，导致生产出的聚乙烯产品满足不了生产需求，反而会限制相关生产活动的开展。

在第一代线性低密度聚乙烯催化剂的基础上，路易斯碱这类助催化剂的应用推进了第二代催化剂的形成，可以很好突破第一代催化剂的限制，实现催化活性的提升，有效提高聚乙烯产品的生产水平。同时，在路易斯碱的帮助下，该物质也能够与催化剂中过渡金属元素结合，推动配位键的形成，使活性中心的结构更为稳定，保证催化的高效。但是从第二代催化剂的应用效果来看，其催化活性并没有实现较大幅度的提升，催化剂残留的问题也较为突出，导致催化剂无法被广泛地应用到高端领域当中，加上工作人员无法对活性中心的分布进行科学调控，增大了局限性。

1.2 中期催化剂

线性低密度聚乙烯催化剂在发展至第三代之后，内、外供电子体的添加很好地增强了催化剂的活性，也可以实现对规立构性的科学调控，有效地强化了催

化剂的应用效果，使生产出的聚乙烯产品有用良好的性能。具体来看，在内供电子体的帮助下，其能够为活性中心结构的稳定尽快与催化剂的过渡金属元素形成强配位作用，强化催化活性；外供电子体的应用则能够实现对载体表面电子云分布情况的科学调节，使活性分布的分布得到优化，其稳定性也可以实现进一步提升。

因此，第三代线性低密度聚乙烯催化剂可以促进聚乙烯等规度的提升，保证分子量分布的均匀，还能够对聚乙烯产品的性质进行精细化调节，使产品的力学性能与加工性能更强，保持良好的热稳定性，优良应用效果也推动了此类催化剂在工业领域当中的广泛应用，推动了产业的较快发展。

第四代催化剂的发展在活性中心的调控方面展现出优良特点。分子设计的引进能够保证活性中心密度调控的精准，确保乙烯与 α -烯烃共聚反应开展的高效，使生产出的聚乙烯产品在分子质量分布上表现出较大的差异性。从应用效果来看，第四代催化剂很好地强化了聚乙烯的综合性能，可以保证生产产品在模量、韧性以及抗撕裂性上有更强的优势，加上其能够有效优化聚乙烯低聚物质量分数，很好地控制了生产成本的支出，有助于增强市场竞争力。

1.3 现代催化剂的突破

在第四代线性低密度聚乙烯催化剂的基础上，第五代催化剂实现了进一步发展，在先进内、外供电子体、精准化调控活性中心分布的帮助下，其等规度、低聚物质量分数以及分子量分布性能得到明显改善，产量也实现了大幅提升。具体来看，第五代催化剂的应用能够使聚乙烯的等规度、分子量分布均匀性得到增强，减少低聚物的含量，使产品拥有更为良好的加工性能，应用性能也十分优良。不仅如此，第五代催化剂还表现出耐高温、耐腐蚀的特点，即便在极端环境下也可以发挥作用。

新型催化剂，如茂金属催化剂等的出现推动了线性低密度聚乙烯生产技术的较大转变与发展。具体来看，茂金属催化剂这类新型催化剂单活性中心结构使其拥有更为良好的催化活性，相对分子质量分布控制也更窄，同时还能够借助分子设计精准化调控聚乙烯支化度，使聚乙烯产品有着自身的独特性能，提高产品的质量。因此，优良特性以及良好的应用效果推动了茂金属催化剂的广泛应用，有效满足了线性低密度聚乙烯的生产需求。

2 线性低密度聚乙烯催化剂的研究进展分析

2.1 齐格勒-纳塔催化剂

在线性低密度聚乙烯的生产活动当中，齐格勒-

纳塔催化剂扮演着非常重要的角色，钛系载体型齐格勒-纳塔催化剂作为典型代表，三乙基铝与四氯化钛共同构成了活性组分， $MgCl_2$ 或 SiO_2 等则是非常重要的载体，不仅可以优化催化活性，载体的较大比表面积与优良孔结构还有效地优化了催化剂的分散性，使活性中心可以更为稳定的状态。

从催化机理方面来看，齐格勒-纳塔催化剂可以在金属过渡元素的帮助下，顺利与烷基化合物产生配位反应，生成的活性物种拥有开放配位位点，不仅可以实现对乙烯单体的吸附，还能够在插入反应的帮助下推进链增长。活性中心电子云的密度以及空间位阻可以给 α -烯烃的插入速率以及位置选择性产生较大影响，共聚物的微观结构也会引发发生相应的变化。齐格勒-纳塔催化剂多种活性中心的存在使得其本身的聚合速率以及单体插入速率并不均一，扩大了线性低密度聚乙烯催化剂的分子量分布。在这样的背景下，树脂的加工性能可以得到完善，实现熔体强度与韧性的同步提升。然而，从实际应用情况来看，齐格勒-纳塔催化剂的应用也存在催化剂残留过量的问题，导致获取产量的透明性与热稳定性并不十分优良。在现阶段社会生产和建设的过程中，技术实现了较快发展，内、外供电子体与的引入以及对活性中心分布的调控推动了现代齐格勒-纳塔催化剂的发展，获取产品的规立构性与综合性能更为优良。

2.2 铬系催化剂

在线性低密度聚乙烯的生产活动当中，铬系催化剂也起到了重要作用。从化学组成情况来看，铬化合物是重要的活性组分，可以负载在无机载体上，并且由于载体可以提供较大的比表面积，铬化合物也能够呈现出均匀的分散状态，维持铬系催化剂的稳定。同时，铬活性中心的形成与分布还受到了来自无机载体表面性质的影响，使得铬系催化剂的结构较为独特，提供活性位点，推动催化反应的有序进行。

铬系催化剂在与乙烯单体接触时，乙烯分子能够被吸附在铬活性中心上，并在特定条件下发生配位插入反应，推进链增长。同时，铬系催化剂活性中心还表现出电子特性，可以实现对乙烯分子的活化，为聚合反应的开展提供便利，不仅如此，在反应期间，催化剂的结构与电子状态通常会处于持续变化的状态当中，直接给聚合反应速率以及相关产物结构产生了较大影响。

在分子量分布方面，铬系催化剂制备出的线性低密度聚乙烯催化剂在分子量分布上比较窄，可以保障材料的加工性能，在加工期间确保线性低密度聚乙烯催化剂的流动性更为优良，有效控制加工期间的变动，

同时,从力学性能来看,铬系催化剂制备的线性低密度聚乙烯催化剂可以拥有更为良好的拉伸强度与抗冲击性能,有助于强化应用效果。铬系催化剂的利用也推动了线性低密度聚乙烯催化剂光学性能的优化,使得透明度与光泽度更为良好,此类催化剂也因此在包装薄膜等领域当中有着较强的竞争力,能够满足相应领域生产活动的开展需求。

但是从另一层面来看,铬系催化剂的应用也有着较多不容忽视的问题。铬化合物有一定的潜在毒性,不仅会给外界生态环境造成污染和破坏,甚至会直接损害民众的身体健康,因此,专业人员需要积极主动地参与到铬系催化剂的改性工作当中,推动铬系催化剂的改良,并重视对催化剂制备工艺与条件进行优化,科学调控线性低密度聚乙烯催化剂的性能,使其能够满足更多生产活动的开展需求,实现自身应用范围的拓宽,为推动线性低密度聚乙烯催化剂产业可持续健康发展提供有力支持。

2.3 茂金属催化剂

在线性低密度聚乙烯的生产活动当中,茂金属催化剂产生的影响不容忽视。此类催化剂由于在化学组成与结构上较为独特,催化性能十分优越。锆、钛、铪等过渡金属元素与环戊二烯基或它的衍生物配体是茂金属催化剂的重要组成成分,形成的配合物结构拥有单活性中心,可以很好地保持催化剂的稳定状态,活性中心的刚性也比较强。二氧化硅或氧化铝作为茂金属催化剂的常见载体,推进了比表面积的扩大,其还可以与茂金属配合物产生相互作用,使活性中心的结构更为稳定。

在配位聚合机制的作用下,茂金属催化剂可以尽快发挥催化作用,使乙烯与 α -烯烃产生共聚反应。在聚合期间,过渡金属中心的空配位位点可率先发挥作用,实现对乙烯单体的吸附,随即借助插入反应推进链增长。茂金属催化剂的单活性中心可以使各个活性中心的行为保持一致,使生成的线性低密度聚乙烯催化剂不仅较窄的分子量分布,其支化结构也非常均匀,加上茂金属催化剂的高活性与选择性,还可以在聚合期间对聚合物的分子结构与物理性能等进行精准管控,保证应用效果。从实际应用情况来看,茂金属催化剂对温度以及压力没有较高的要求,可以保持自身催化活性的良好,实现了应用范围的拓宽,能够在多种聚合工艺当中发挥作用。

茂金属催化剂的单活性中心使得其本身的性能更为优良,可保证材料加工及力学性能的良好。不同于传统催化剂,茂金属催化剂还可以实现对线性低密度聚乙烯催化剂支化度与支链长度的科学管控,使材料

的透明性以及韧性得到强化,能够在薄膜包装、医疗器械以及电线电缆等领域当中发挥关键作用。同样地,茂金属催化剂在分子设计的帮助下还可以推进线性低密度聚乙烯催化剂功能的定制化,很好地满足特殊应用需求。现如今,由于技术实现较快发展,加上成本明显下降,茂金属催化剂在线性低密度聚乙烯催化剂生产活动当中展现出较为广阔的应用前景,为推动材料的高性能化及功能化发展提供了大力支持与帮助。

3 总结

通过对线性低密度聚乙烯催化剂的研究发现,其在自身演变的过程中,性能逐渐提升,应用范围也明显拓宽,有效地强化了应用效果,为推动相关产业的发展提供了有力支持。早期催化剂为线性低密度聚乙烯催化剂的生产奠定了良好的基础,但是由于其催化活性并不十分良好,也难以保证产品的规立构性,无法很好地满足生产需求。催化剂在进入到中期发展阶段时,内、外供电子体的引入以及对活性中心分布的科学调控使得催化剂的活性大幅增强,聚乙烯产品也拥有更为良好的综合性能,很大程度上突破了早期催化剂的限制。现代催化剂也更为优良,不仅可以提高等规度,还可以降低低聚物质量分数,优化分子量分布,使线性低密度聚乙烯催化剂拥有更高的产量与优越性能。相信在未来线性低密度聚乙烯催化剂的性能也将持续提升,突破现有限制,满足日益变化的市场需求。

参考文献:

- [1] 张鹏宇,杨帆.茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)的市场及应用进展[J].化工管理,2024(15):88-91+116.
- [2] 郭传贺.线性低密度聚乙烯性能研究及质量改进[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2023.
- [3] 段欣瑞.我国线性低密度聚乙烯行业分析[J].广东化工,2022,49(19):98-101.
- [4] 谢光勇,秦亚雯,罗德荣,等.乙烯原位共聚制备线性低密度聚乙烯的双功能催化剂体系研究进展[J].中南民族大学学报(自然科学版),2021,40(04):331-339.
- [5] 李秋霖,罗理琼,刘平伟,等.串级催化聚合制备线性低密度聚乙烯/聚烯烃热塑性弹性体[J].化工学报,2021,72(02):841-851.
- [6] 燕丰.一种茂金属线性低密度聚乙烯催化剂及其制备方法和应用[J].橡塑技术与装备,2016,42(14):84.
- [7] 孙文娟,陈昶乐.后过渡金属催化剂在烯烃聚合中的研究进展[J].石油化工,2023,52(5):689-698.
- [8] 王洪涛,胡友良.铬系聚乙烯催化剂的改性及其聚合机理研究[J].催化学报,2022,43(8):2123-2142.