

# 电容器用聚丙烯灰分溯源及控制技术

贺一晋<sup>1</sup>, 高艳<sup>1</sup>, 李化<sup>2,3</sup>, 朱喜军<sup>1</sup>, 刘涛<sup>1</sup>, 苏晓辉<sup>2,3</sup>, 朱晓源<sup>1</sup>, 王福善<sup>1</sup>

(1. 中国是由兰州石化分公司 甘肃省兰州市 730000; 2. 电能高密度转换全国重点实验室(华中科技大学) 湖北武汉 430074;  
3. 电气与电子工程学院 湖北武汉 430074)

**摘要:**低灰分聚丙烯工业化制备的难点在于对聚丙烯质量稳定性要求比较高,本文主要从涉及低灰分聚丙烯工业化制备的灰分来源、金属残留、全过程洁净化控制等几个方面进行探讨。结合 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 型Ziegler-Natta为主催化剂的催化体系,分别讨论了聚丙烯原料的微量杂质、助催化剂三乙基铝、外给电子体、聚合过程稳定控制、添加剂洁净性以及后处理环节对聚丙烯的灰分的影响,结果表明Ti、Mg金属残留主要与主催化剂利用效率有关,Al的残留与助催化剂添加量和以及反应体系中杂质消耗有关联,Ca、Fe等异常金属与添加剂以及外添加杂质息息相关。

**关键词:**低灰分聚丙烯;Ziegler-Natta催化剂;元素溯源;添加剂;洁净化装备;全过程控制

## Ash Source Tracing and Control Technology of Polypropylene for Capacity

He Yijin<sup>1</sup>, GAO Yan<sup>1</sup>, LI Hua<sup>2</sup>, ZHU Xijun<sup>1</sup>, LIU Tao<sup>1</sup>, SU Xiaohui<sup>2</sup>, ZHU Xiaoyuan<sup>1</sup>, WANG Fushan<sup>1</sup>

(1. PetroChina Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of High Density Electrical Energy Conversion (Huazhong University of Science and Technology), Wuhan 430074, Hubei; 3. School of Electrical and Electronic Engineering, Wuhan 430074, Hubei)

**Abstract:** The main challenge in the industrial production of low-ash polypropylene lies in achieving a high level of product quality consistency. This study discusses several key aspects involved in the industrial preparation of low-ash polypropylene, including the sources of ash, residual metal elements, and the implementation of an integrated process-cleanliness strategy. Based on a catalytic system employing  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ -type Ziegler-Natta catalyst as the primary catalyst, the effects of trace impurities in polypropylene feedstocks, triethylaluminum cocatalyst, external electron donors, polymerization process stability, additive cleanliness, and post-treatment operations on the ash content of polypropylene were systematically evaluated. The results show that residual Ti and Mg are primarily associated with the utilization efficiency of the primary catalyst, whereas Al residue is related to both the dosage of co-catalyst and the consumption of organoaluminum species by impurities in the reaction system. Abnormal levels of Ca, Fe, and other metallic elements are closely associated with additives and externally introduced contaminants.

**Key words:** low-ash polypropylene; Ziegler-Natta catalyst; element source tracing; additive; clean equipment; process-wide control

## 0 引言

聚丙烯由于兼具低密度、耐化学腐蚀性、加工性能优良和高性价比等特点,是当前应用最广泛的通用合成树脂之一。随着电工薄膜、柔直输变电、新能源汽车、家用电器及长期服役部件等应用领域对基料纯净度和可靠性的要求不断提高,树脂中的无机残留和金属杂质不仅是常规质量关联指标,而且成为影响电工薄膜绝缘电气性能、薄膜缺陷、热氧稳定性、加工连续性和批次稳定性的关键制约因素。灰分通常表现为聚丙烯高温灼烧后残留的无机组分总量,来源涉及催化剂残留、助催化剂副产物、添加剂、工艺杂质、后处理污染及包装环境等多个环节<sup>[1]</sup>。

聚丙烯连续工业生产过程中,依据 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 型Ziegler-Natta催化剂、助催化剂三乙基铝(AT)和外给电子体协同作用,实现丙烯定向聚合、立构规整性控制及聚丙烯分子量调节。相较通用聚丙烯,低灰分聚丙烯的制备对反应体系洁净度和过程稳定控制要求更加苛刻,ppm级的水、氧、CO、CO<sub>2</sub>、硫化物、醇类或炔烃等杂质,均可能通过消耗有机铝、毒化活性中心或改变丙烯链增长行为,造成催化剂单耗以及树脂金属残留、熔指及灰分的波动。

聚丙烯工业化稳定制备需立足“稳定反应负荷、稳定熔指、降灰分”(两稳一降)的主线。稳定的反应负荷是保证催化剂活性稳定释放及颗粒形貌的前提;稳定的熔指是保证聚丙烯分子结构、加工适用性及成膜稳定的条件;低灰分是保证薄膜介电性能、减少薄膜缺陷和提升薄膜可靠性的主要目标。基于此,低灰分聚丙烯工业化稳定制备的要点是建立“灰分来源、元素组成、物料投入、聚合参数、产品质量”之间有方向性的对应关系,把灰分评价变为元素指纹评价,从结果评价转变为过程识别控制,最后实现聚丙烯的稳定化及可

追溯式批量生产。本文概述了聚丙烯灰分生成的机理、催化剂释放活性、物料精制、添加剂影响及工业化优化主要方向,简要提出针对低灰分聚丙烯工业化生产的全流程协同控制方法。

## 1 灰分形成机理与元素溯源

聚丙烯灰分中的无机残留具有多源性和过程累积性。从来源分析,主要包括主催化剂残留、助催化剂及其副产物、外给电子体影响、添加剂引入以及后处理过程外源性污染。不同元素对应不同来源过程,单纯依靠总灰分无法准确识别判断异常根源,必须结合电感耦合等离子质谱(ICP)元素分析、物料批次和过程参数进行综合研判。

聚丙烯中最重要的内源性灰分来源之一为主催化剂残留。在氯化镁-四氯化钛( $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ )型齐格勒纳塔(Ziegler-Natta)催化剂体系中,钛(Ti)是活性中心, $\text{MgCl}_2$ 为主要载体,Ti、镁(Mg)金属含量同步升高通常表明主催化剂利用效率下降或单位产品催化剂残留增加<sup>[2-5]</sup>。该现象的影响原因包括原料微量毒物升高、有效Al/Ti不足、催化剂活化不充分、反应聚合温度偏离最佳窗口、反应停留时间不足或催化剂计量出现波动等。对于低灰分聚丙烯而言,提高催化剂单位产率、降低主催化剂单耗,是降低Ti、Mg残留的根本路径。

铝(Al)残留源于助催化剂及其副产物。三乙基铝在聚合体系中承担催化剂活化、烷基化和杂质清除的功能,三乙基铝(AT)用量与反应负荷、催化剂活性密切相关。当原料或丙烯循环介质中水、氧、一氧化碳(CO)、二氧化碳( $\text{CO}_2$ )等杂质升高时,三乙基铝优先参与杂质清除,有效铝钛比Al/Ti下降,催化剂活性释放受限;但若过度提高有机铝加入量,则增加Al残留和副产物累积。因此,Al残留升高,一方面反映助催化剂加入量偏高,另一方面反映原料洁净度下降和体系杂质增加。

在丙烯聚合反应中,外给电子体主要是调节活性中心的电子环境和空间结构、提高丙烯插入立构选择性。外给电子体添加量对灰分控制有间接作用,聚合过程中,外给电子体加入不足会影响反应的立构选择性及树脂的等规度;外给电子体添加过量会对部分催化剂活性中心起竞争配位或者掩盖作用,抑制催化剂的活性发挥,增加残留在催化剂上Ti、Mg风险。所以,外给电子体的优化重点不是单纯增加其加入量,而在于与Al/Ti、铝硅比Al/Si、聚合温度、氢调敏感性、催化活性发挥平衡使用。

聚丙烯粒料灰分升高的重要外源因素为添加剂引入。抗氧剂和加工添加剂可以改善聚丙烯热氧稳定性和加工适应性,但部分添加剂在制备过程中非必须引入钙(Ca)、Al、铁(Fe)等无机杂质,或在其、储运和包装过程引入金属污染<sup>[6]</sup>。对于低灰分聚丙烯制备,添加剂添加量虽低,但灰分和金属含量对粒料灰分的影响显著。当出现粉料灰分较低而粒料灰分升高情况,优先比较粉料和粒料中Ca、Fe、Al等元素差异,判断添加剂及造粒后处理环节的干扰。

粉体的运输、挤压造粒、料仓、包装及环境颗粒的输入是后处理过程和外源性污染的主要来源,上述污染往往表现为Fe、Ca等元素的间歇性增加,具有发生批次性、不连续性。与催化量残留的影响不同,外源性污染是受生产环节、送料环节、包装条件、历史储料的影响,需要进行过程环节记录及元素分析指纹进行定位判断。

表1 灰分来源、元素及溯源方向

Table 1 Sources of ash, typical elements and preferred troubleshooting directions

| 灰分来源      | 典型元素     | 工艺含义              | 优先排查方向                  |
|-----------|----------|-------------------|-------------------------|
| 主催化剂残留    | Ti、Mg    | 主催化剂利用效率下降或单耗偏高   | 原料杂质、有效Al/Ti、催化剂计量、聚合温度 |
| 助催化剂及副产物  | Al       | 有机铝负荷增加或杂质清除消耗升高  | AT计量、原料水氧、Al/Ti、Al/C    |
| 外给电子体相关影响 | Si       | Al/Si失衡或donor计量波动 | donor批次、Al/Si、等规度、氢响应   |
| 添加剂带入     | Ca、Al、Fe | 添加剂灰分或金属元素偏高      | 添加剂ICP、灰分、挥发分、添加均匀性     |
| 后处理及外源污染  | Fe、Ca    | 颗粒污染、粉尘或历史物料残留    | 造粒、料仓、输送、包装环境           |

2 催化剂活性释放与摩尔比协同控制

Ziegler-Natta 催化剂活性释放水平直接决定了单位催化剂产率、聚合稳定性和催化剂残留量。催化剂控制目标并非单纯追求瞬时活性高,而在于稳定反应、保持颗粒形貌和实现目标分子结构的前提下,实现催化剂活性中心充分、均匀的持续释放,从而降低聚丙烯催化剂残留。

当催化剂活性释放不足时,通常表现为反应负荷响应迟缓、主催化剂单耗升高、粉料灰分上升、Ti/Mg 残留增加和氢调敏感性下降。本质上是催化剂有效活性中心数量不足或活性中心被杂质抑制,导致单位 Ti 产率下降。当活性释放过快或局部过强时,则可能造成局部放热、颗粒破碎、细粉增加、低分子副产物升高和批次指标波动。前者提高催化剂残留,后者增加后续分离与纯化负担,二者均不利于低灰分聚丙烯稳定制备。

工业生产中聚丙烯助催化剂控制需要由单一流速控制过渡到有效摩尔比控制。Al/Ti 是助催化剂 Al 主催化剂 Ti 的化学计量之比,是影响主催化剂活化和 Ti 活性的关键指标之一,Al/Ti 偏低会引起主催化剂活化不足,Ti、Mg 金属残留量增加;Al/Ti 偏高时,体系中有机铝负荷增多,Al 偏高、副反应倾向增大的可能性较大。Al/Si 为助催化剂和外给电子体之间的配比,关系到聚丙烯的立构规整性、活化中心分布、氢调响应和分子量分布。Al/C<sub>3</sub> 是单位丙烯负荷下的有机铝含量,可以结合分析实际生产负荷和原料的纯度。

实际聚丙烯工业生产中,Al/Ti、Al/Si 和铝丙烯比(Al/C<sub>3</sub>)之间存在显著的耦合效应。提高外给电子体改善聚丙烯等规度,应同步观察催化剂活性、Al/Si、熔融指数(MFR)、分子量分布、灰分和 Ti/Mg 残留;若通过提高助催化剂添加量增强杂质清除能力,应同步控制 Al 残留和低分子副产物风险。低灰分聚丙烯的摩尔比优化应以“活性释放充分、立构选择性稳定、金属残留最低”为综合目标。

表 2 关键摩尔比及优化方向

Table 2 Functions and optimization directions of key molar ratios

| 摩尔比   | 定义                    | 偏低风险                        | 偏高风险                  | 优化方向              |
|-------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------|
| Al/Ti | 助催化剂 Al 与主催化剂 Ti 摩尔比  | Ti 活化不足,催化剂单耗升高, Ti/Mg 残留增加 | Al 残留升高,副反应增加, 局部活性过强 | 结合活性、灰分、Al 残留动态优化 |
| Al/Si | 助催化剂 Al 与外给电子体 Si 摩尔比 | donor 抑制偏强,活性下降             | 立构控制不足,等规度下降,Al 负荷增加  | 结合等规度、活性和灰分判定     |
| Al/C  | 助催化剂 Al 与丙烯单体摩尔比      | 杂质清除能力不足                    | 体系 Al 负荷增加,成品 Al 风险上升 | 随负荷和原料洁净度动态控制     |

3 原料精制与过程洁净化控制

在工业聚丙烯装置中,丙烯既是反应单体,亦是主要反应介质,其纯净度直接决定了催化体系所处的微环境。原料中的水、氧、CO、CO<sub>2</sub>、硫化物、醇类、炔烃和二烯烃等微量杂质,会通过消耗三乙基铝、毒化活性中心或改变链增长行为,对聚合反应产生放大效应。由于高活性 Ziegler-Natta 催化体系对杂质极为敏感,微量杂质也会表现为反应速率、催化剂单耗、MFR、灰分和金属残留的波动。

原料中的杂质到最终灰分波动传递关系路径一般可分为以下几个环节:少量杂质进聚合后,三乙基铝仍率先与杂质清除,有效 Al/Ti 下降;催化剂释放活性降低,反应强度削弱从而引起单位催化剂产量降低;装置为了稳定聚合反应只能增加主催化剂流量或助催化剂加入量;导致最终反应产生聚丙烯树脂时 Ti、Mg 或 Al 的残留增加。因此,原料精制不仅能抑制聚合波动,还是实现降低灰分的源头与关键。高效液相精制对丙烯单体中痕量的水、氧和极性杂质的去除,是为聚合系统建立一个稳定运行的环境所必须的工程化措施。

过程洁净化控制是低灰分聚丙烯稳定制备的重要工程基础。需控制催化剂浆液浓度均一性、沉降行为、计量精度及输送稳定性;确保助催化剂稀释体系稳定、计量准确并有效隔绝水氧,尽可能减少除杂铝用量;此外,应关注外给电子体的批次纯度、流量稳定性及 Al/Si 比的可控性;高低压多级串联分离、聚合物深度脱挥、切粒系统、风送系统及粒料淘析—静电除粉串级净化技术等装备技术应协同控制聚丙烯挥发分、细粉、颗粒性杂质和外源夹带。对于低灰分聚丙烯树脂制备而言,后处理阶段外源杂质输入亦可能导致成品

灰分或特征元素异常,因此需纳入全过程洁净化控制体系。

原料精制与过程洁净化需实现相互配合。以水、氧、硫、砷、醇类、炔烃重要的杂质含量为核心关注点,组织定期监测试样、分析。将分析结果与该次反应主催化剂单耗、助催化剂单耗、反应撤热、MFR、粉料灰分以及 ICP 组成等系列参数对应比较评价,使聚丙烯灰分报警能力与前馈控制水平上升。

## 4 添加剂洁净化控制与质量评价

影响低灰分聚丙烯粒料质量和稳定性的核心关键因素为包含抗氧剂及加工助剂的添加剂。添加剂在造粒阶段添加,主要改善树脂的热氧稳定性、加工性能及储存稳定性,自身纯度、杂质、特别是其中金属的含量、挥发分含量和分布都会影响粒料灰分和元素含量。对电工薄膜用低灰分聚丙烯而言,添加剂选择标准不能只是低灰分、低金属杂质,还应考虑对聚丙烯树脂氧化诱导期、流变性能、力学性能以及后续的成膜加工的影响。针对一些可能会增加体系刚性或者改变聚丙烯结晶性能的添加剂,要特别注意添加剂对树脂的应变、断裂伸长率、薄膜的拉伸稳定性的影响,添加剂不能引起聚丙烯颗粒团聚、相容性变差或者局部应力集中从未造成力学性能变差;生产单位应建立涉及添加剂灰分、金属元素组成、挥发分、热稳定性和加工适配性的入厂检验和过程检验方法。

如果发生粉料灰分稳定、粒料灰分急剧升高,要首先比较粉料和粒料端的灰分及元素差值,如果粒料端的钙(Ca)或铁(Fe)增加过高,就要以关注添加剂本身、添加剂批次、预混均匀性、造粒过程和包装的清洁程度为主;若粉料端的 Al、Ti、Mg 偏高,尤其需要关注在聚合端催化体系以及原料纯度的变化。区分聚丙烯粉料灰分、粒料灰分,可以识别聚合段残留和后段输入对灰分的相对贡献。

低灰分聚丙烯质量评价的主要指标包含熔融指数(MFR)、分子量及分布、结晶性能、氧化诱导期。MFR 反映的是树脂的宏观流动性,会受树脂分子量、添加剂、热氧降解和测试热历史影响;分子量及其分布主要涵盖重均分子量( $M_w$ )、数均分子量( $M_n$ )和分子量分布(PDI),是判别反应氢气调节、链转移效应、聚丙烯结构变化的重要依据;聚丙烯结晶性能包括结晶温度、熔融温度以及结晶度;而氧化诱导期反映了其添加剂抗氧效果和添加剂分散程度的好坏。综合这些指标的相关性差异能够区分聚合端结构波动、添加剂影响或其后处理污染。

如果 MFR 减小,而凝胶色谱(GPC)中  $M_w$  并没有增大,可能是因为添加剂抑制测试过程热氧断链,或分散比较差所致;如果 MFR 增加,而 GPC 中  $M_w$  减小,说明氢气链转移有增强现象;如果氧化诱导期分散度高,而灰分变化不大,应首先排查添加剂进料、分散和混炼均匀度;如果结晶温度有较大起伏、产生 Ca、Si 或 Fe 异常,应诊断外源性杂质微粒、添加剂的成核效应的影响。

低灰分聚丙烯综合评价需要“元素残留—分子量及其分布—结晶—热氧稳定性—加工性能”的多维联合矩阵,避免由于单一指标调整引发的树脂质量波动。

## 5 工业化优化方向

工业优化低灰分聚丙烯应该由单点降灰转变成全过程协同降灰,以“稳定反应负荷、稳定熔融指数、降低灰分”为关键任务,形成闭环控制:

建立原料质量闭环,从源头控制杂质含量。重点关注的是水、氧、CO、CO<sub>2</sub>、总硫、醇类、炔烃、等杂质变化情况,定期进行监控、开展趋势分析;原料来源变化、上游变化、系统切换、牌号切换等时机增加监测频率,把原料中杂质的相关数据同主催化剂剂量、助催化剂剂量、反应趁热、粉料灰分和 MFR 波动联系起来。降低原料中杂质含量,保证反应体系中有效 Al/Ti 稳定,是减少 Ti、Mg 和 Al 含量从源头上减少的有力措施。

反应装置实现催化剂活性稳定释放从而实现催化剂单位产率提高。催化剂的活性控制应以单位产率、释放稳定性为根本点,而不是注入量。以主催化剂单耗、反应量、撤热情况、粉料灰分、Ti/Mg 残余、氢调响应等综合指标来分析催化剂活性释放的稳定。正常处理方向是稳定催化剂浆液浓度、提升计量准确性、控制聚合温度、平均停留时间、避免局部过活和活化不彻底,减少单位催化剂残留。

生产低灰分聚丙烯时,不能固定助催化剂的进料量,而要对装置中的反应 Al/Ti、Al/Si、Al/C<sub>3</sub>进行动态调整。有效 Al/Ti 用于保证主催化剂的活化能力及减少残留 Ti/Mg;Al/Si 可以跟踪聚合过程外给电子体的调控

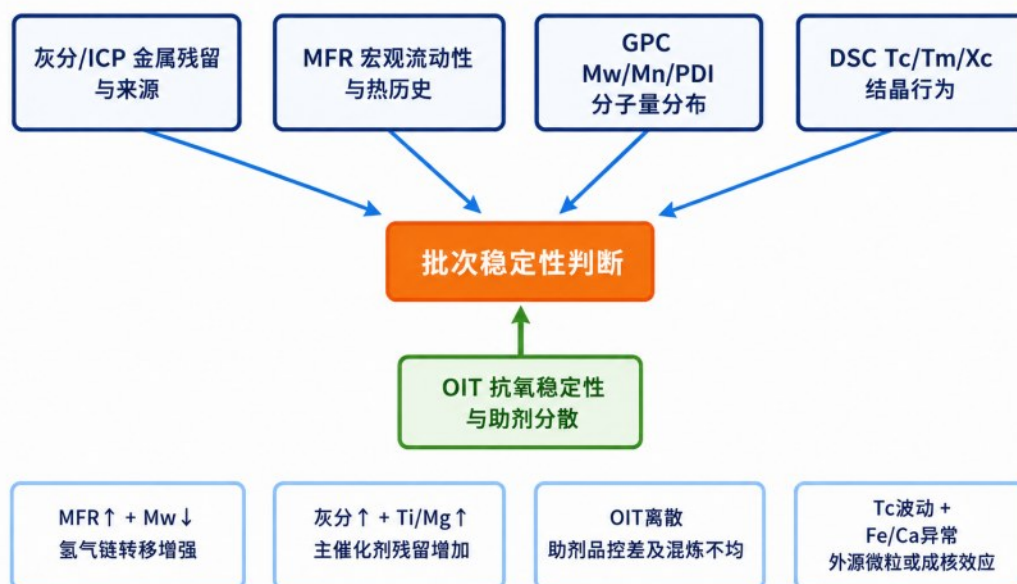


图1 低灰分聚丙烯多指标联动诊断矩阵

Fig. 1 Multi-index diagnostic matrix for low-ash polypropylene

方向,实现对树脂等规度、活性及氢气的响应等;Al/C<sub>3</sub>代表不同反应负荷下清除杂质的能力。通过对助催化剂摩尔比闭环管理,能减少助催化剂不足时副产物残留量过高,也能避免助催化剂过量导致Al残留的累积。

聚合的温度、压力、液位、停留时间、循环丙烯量、氢浓度、反应负荷都对聚合过程中催化剂活性稳定释放及树脂分子量分布、熔指稳定性起直接作用。低灰分聚丙烯的工业生产要落实“适宜操作窗口、窄幅度波动”的方向,聚合温度既要满足活性释放、又要实现立构高规整性;氢气调控要同时满足树脂熔融指数、适宜分子量分布及后端加工性能;停留时间、反应负荷保证催化剂的充分利用和颗粒生长均匀等,才能减少反应过程中的“夹带细粉、低聚副产物、残留波动”,实现反应负荷和熔指的稳定。

对添加剂的管理要从“一般质量把控”转换为“低灰灰分专用添加剂准入管理”。将添加剂灰分、金属残留、挥发分、氧化诱导期、氧化热稳定性、粒径分布、批次一致性等对聚丙烯熔指、力学性能的影响纳入考量内容,筛选低灰分、低金属残留、低挥发、分散度高、对熔指和应变影响小的添加剂配方,禁止使用会引入金属杂质、颗粒缺陷或造成断裂伸长率明显降低的添加剂。造粒过程严格控制添加剂计量、预混合均匀度、混炼温度和过滤度的精度,防止粒料端灰分回升和强度降低。

最后,成品元素指纹闭环从而实现数据化可追溯。聚丙烯总灰分只是反映无机残留总体数量,无法判别残留来源。树脂检测结果中Ti、Mg、Al、Ca、Fe等关键金属元素含量可以作为追溯指标方向,与原料批次、催化剂批次、添加剂批次、摩尔比、聚合条件、造粒条件和工艺相对应,长期积累跟踪数据,形成不同元素异常的判别模型,快速判断灰分异常、追根溯源。这一步闭环是低灰分聚丙烯由经验走向数据控制的重要跨越。

## 6 结论

低灰分聚丙烯的工业化生产需要整个生产过程“协同控制”。聚丙烯灰分形成的原因包含催化剂活性释放低引起的催化剂本身的残留、助催化剂副反应、外给电子体用量、添加剂用量、最终后加工中存在外源的污染等。如Ti、Mg同时增高,往往是主催化剂活性释放不够的问题;Al增高主要来源于加入助催化剂的用量、原料水氧及杂质去除量等;Ca、Fe等异常则与加入的添加剂、聚合物造粒后加工中及来自外源的污染等因素有关。因此,要降灰分不仅非要末端的制品处理,而更重要的是生产源头、过程和末端都必须做到“协同控制”。

降低低灰分聚丙烯灰分的关键方法包括:强化原料精制,降低水、氧、CO、CO<sub>2</sub>及极性杂质对催化剂和助

催化剂的消耗;提高 Ziegler-Natta 催化剂活性释放效率,降低单位产品主催化剂残留;优化有效 Al/Ti、Al/Si 和 Al/C<sub>3</sub>摩尔比,在催化剂活化、立构规整度控制和 Al 残留之间取得平衡;稳定聚合温度、停留时间、氢气浓度和反应段负荷分配,减少细粉、低分子副产物和批次波动;采用低灰分、低金属、高分散添加剂体系,并综合评价其对氧化诱导期、熔融指数和力学应变的影响,防止粒料端灰分回升和性能劣化;结合深度脱挥、切粒、风送及粒料淘析—静电除粉串级净化技术降低后处理污染;建立金属元素指纹与工艺参数、物料批次和成品质量之间的追溯关系。

低灰分聚丙烯的工业化稳定制备要实现从“单一总灰分控制”向“元素溯源、过程闭环和多个指标进行联动”评价思路过渡。建立原料质量、催化剂活性、助催化剂摩尔比、聚合稳定、添加剂质量与纯净度、成品元素指纹闭环提高其对灰分异常的诊断效率和稳定批次生产的目标,对电工薄膜、洁净包装、高可靠加工领域用的低灰分聚丙烯工业化批量生产是一种可借鉴的技术思路。

#### 参考文献:

- [1] 黄传兵,祝志东,邓兆敬. 电容器薄膜用聚丙烯树脂的发展现状[J]. 电力电容器与无功补偿,2024,45(01):27-34. DOI: 10.14044/j.1674-1757.pcrpc.2024.01.003.
- [2] Pater J T M, Weickert G, van Swaaij W P M. Polymerization of liquid propylene with a fourth-generation Ziegler-Natta catalyst[J]. Chemical Engineering Science, 2002.
- [3] 曹春鹏. 新一代高效 Ziegler-Natta 催化剂及电容器膜专用料超净 iPP 研制[D]. 北京化工大学,2024. DOI:10.26939/d.cnki.gbhgu.2024.001591.
- [4] 王梦,姜建军,徐丹凤. Novolen 聚丙烯灰分影响因素及降灰措施[J]. 石化技术,2024,31(07):14-16+19.
- [5] 邢继文. 灰分含量对聚丙烯薄膜介电性能影响机理及强化方法研究[D]. 天津大学,2022. DOI:10.27356/d.cnki.gtjdu.2022.003366.
- [6] 王福善,杨世元,刘芸. 高风险医用聚烯烃树脂洁净化生产技术开发及工业应用[J]. 石油化工,2024,53(8):1144-1147.