

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/80

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140471. X

[43] 公开日 2002 年 6 月 5 日

[11] 公开号 CN 1352204A

[22] 申请日 2001.12.10 [21] 申请号 01140471. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号曹桂珍

[72] 发明人 金国新 刘长坤

权利要求书 4 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法

[57] 摘要

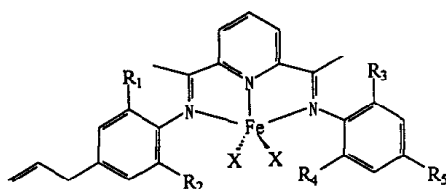
本发明涉及一种高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法,该方法将含有烯烃基的铁系吡啶双亚胺化合物和含烯烃基的茂金属化合物与苯乙烯在引发剂的作用下将金属化合物通过 C - C_α 键连接到高分子链上形成高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂,其表达式为 [P(Com Fe - co - S - co - Com M)], P 表示共聚物, S 为聚苯乙烯, co 表示共聚, Com Fe 表示铁系催化剂, Com M 表示茂金属催化剂。双活性中心在聚合过程中同时发生催化作用,并产生协同效应,这类催化剂催化乙烯聚合具有较高的催化活性,所得聚合物具有独特的性质,适合于气相和淤浆聚合工艺。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

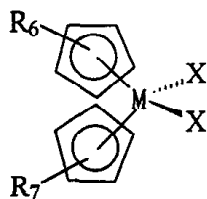
知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

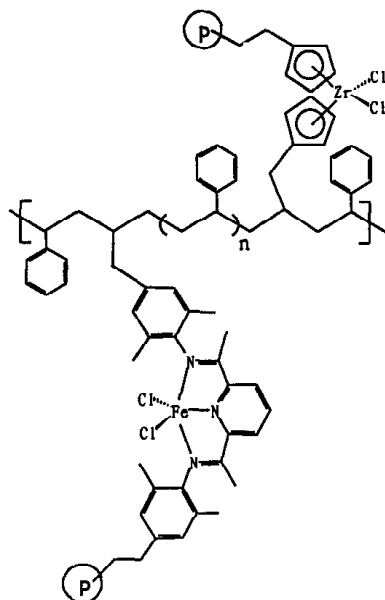
1. 一种高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂，由 A 和 B 两组分组成，其特征在于 A 组分表达式为 $[P(\text{Com Fe}-co-S-co-\text{Com M})]$ ，P 表示共聚物，S 为聚苯乙烯，co 表示共聚，Com Fe 表示铁系催化剂，Com M 表示茂金属催化剂，具体结构式如下：



Com Fe: R_1, R_2, R_3, R_4 分别为 H, CH_3 , i-Pr, t-Bu 其中之一；
 R_5 为 H 或 allyl, X 为 Cl 或 Br；



Com M: R_6 分别为 H, CH_3 , i-Pr, t-Bu 其中之一； R_7 分别为 CH_3 , i-Pr, t-Bu 其中之一；M 为 Ti, Zr 或 Hf；X 为 Cl 或 Br；



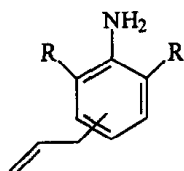
高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂模型： $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$ ； $R_5 = R_6 = R_7 = \text{allyl}$ ； $M = \text{Zr}$ ； $X = \text{Cl}$ ；

B组分为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)或五氟苯硼。

2、一种高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于催化剂的制备过程如下：

1)、烯烃基芳胺的制备

其结构式为：



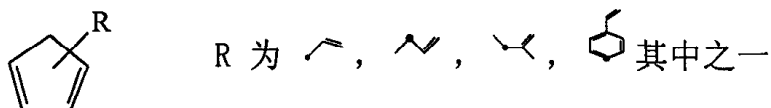
R 为 H, Me, i-Pr, t-Bu 其中之一

芳胺和烯烃基氯或烯烃基溴按摩尔比 2: 1, 加热反应得 N-烯烃基芳胺, 产率 30.0-84.3%, N-烯烃基芳胺和过量 ZnCl_2 在甲苯溶剂中加热回

流发生重排反应生成 4-烯烷基芳胺或 2-烯烷基芳胺, 产率 25.2-70.9%;

2)、烯烷基环戊二烯的制备

其结构式为:



等摩尔的环戊二烯与氯代烯烃或溴代烯烃, 在四丁基溴化铵为相转移剂下在 NaOH 水溶液中反应得到烯烷基取代的环戊二烯, 产率 40-70%;

3)、烯烷基铁系催化剂 Com Fe 的制备

首先 2,6-二乙酰基吡啶与烯烷基胺进行两步酸催化的缩合反应制备出相应的吡啶二亚胺配体, 如果该配体结构对称则两步缩合反应可以一步完成, 此时胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 2:1, 由已制备得的吡啶二亚胺配体与 FeX_2 反应即可制得含烯烷基的吡啶双亚胺化合物, 产率 90-95%;

其制备反应过程如下:

以甲醇为溶剂, 甲酸为催化剂, 烯烷基芳胺与 2,6-二乙酰基吡啶缩合反应生成三齿吡啶二亚胺配体, Com Fe 的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行; 以四氢呋喃 30-40mL 为溶剂, 吡啶二亚胺配体与 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 按 1.05:1 投料, 室温搅拌 2-3 小时, 得蓝色溶液, 真空浓缩, 加正己烷沉淀出蓝色粉末, 过滤, 真空干燥, 产率 90-95%;

4)、烯烷基茂金属催化剂 Com M 的制备

首先由烯烷基环戊二烯与等摩尔的正丁基锂反应制备出相应的烯烷基环戊二烯的锂盐, 制备结构对称的烯烷基茂金属催化剂则由摩尔比为 2:1 的烯烷基环戊二烯锂盐与 MCl_4 反应; 制备结构不对称的烯烷基茂金属催化剂分别加入等摩尔的两种烯烷基环戊二烯的锂盐与等摩尔的 MCl_4 反应,

产率 60-75%；

其制备反应过程如下：

将烯烷基环戊二烯加入到四氢呋喃溶液中，在冰盐浴的条件下，滴加等摩尔数的正丁基锂，在室温下搅拌 2-3 小时，然后缓慢地加入含等当量的 MCl_4 的四氢呋喃溶液，溶液呈深红色，室温下搅拌反应 6-8 小时，蒸去溶剂，加入甲苯离心除去锂盐，将清液抽干，再用己烷洗涤数次即得产物，产率 60-75%；

5)、高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下，将含有烯烷基的铁系催化剂 $Com\ Fe$ ，含烯烷基的茂金属催化剂 $Com\ M$ ，苯乙烯，偶氮二异丁腈，依次加入到干燥的甲苯中混合均匀，然后在水浴中共聚，用正己烷作沉淀剂，得共聚物的固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即得到高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂。

3、一种高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的应用，其特征在于在催化乙烯聚合反应中，是在无水无氧条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯 100-2000mL，甲基铝氧烷(MAO)或改进甲基铝氧烷(MMAO)，高分子化双活性中心催化剂与甲基铝氧烷(MAO)或改进甲基铝氧烷(MMAO)摩尔比 $Al/(Fe+M) = 350-3500$ ，乙烯 1-20atm，于 -15-80℃ 反应 1 小时，用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤数次，于 40℃ 真空干燥 24 小时。

说 明 书

高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法

技术领域：本发明涉及一种烯烃聚合催化剂，具体地说涉及一种高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂；

本发明还涉及一种上述催化剂的制备方法；

本发明还涉及上述催化剂在烯烃聚合中，尤其是在乙烯聚合中的应用。

背景技术：聚烯烃是现代高分子材料工业的支柱产业，而催化剂则是聚烯烃产业的核心。近几年，烯烃聚合催化剂的发展已远远超出了传统活性中心为IVB族前过渡金属的范围，后过渡金属烯烃聚合催化剂已经成为研究的新热点 (Lettl S. D, Johnson L. K, Brookhart M, *Chem. Rev* 2000, 100, 1169; Britovsek G. J. P, Gibson V. C, Wass D. F, *Angew. Chem. Int. Ed*, 1999, 38, 428)。但是传统前过渡金属催化剂在现代工业生产中正发挥着巨大的作用，如何结合前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂的优点以制备结构和性能新颖的聚烯烃材料成为目前重要的研究方向。中国专利 (98125651. 1, 1998; 00121820. 4, 2000) 分别公开了高分子化茂金属烯烃聚合催化剂的制备方法和高分子化后过渡金属“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法。这两种方法均适用于单一金属中心催化剂的高分子负载化。

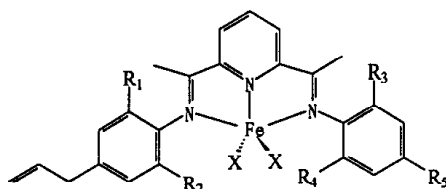
发明内容：本发明的目的是提供一种高分子化双活性中心烯烃聚合物催化剂，该类催化剂结构中有两个活性中心，在催化烯烃聚合时这两个活性中心同时发生催化作用，相互协作。

本发明的又一目的是提供一种高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂

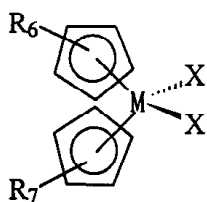
的制备方法，该制备方法工艺简单，过程易控制。

本发明的另一目的是提供高分子化双活性中心烯烃聚合物催化剂在烯烃聚合，尤其是在乙烯聚合中的应用，所得聚烯烃产品具有独特的性能。

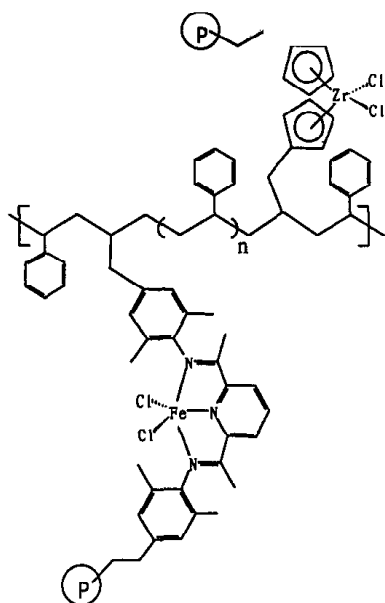
为实现上述目的，本发明提供的高分子化双活性中心烯烃聚合物催化剂由 A 和 B 两组分组成，A 组分表达式为 $[P(\text{Com Fe-co-S-co-Com M})]$ ，P 表示共聚物，S 为聚苯乙烯，co 表示共聚，Com Fe 表示铁系催化剂，Com M 表示茂金属催化剂，具体结构式如下：



Com Fe: R_1, R_2, R_3, R_4 分别为 H, CH_3 , i-Pr, t-Bu 其中之一；
 R_5 为 H 或 allyl, X 为 Cl 或 Br；



Com M: R_6 分别为 H, CH_3 , i-Pr, t-Bu 其中之一； R_7 分别为 CH_3 , i-Pr, t-Bu 其中之一；M 为 Ti, Zr 或 Hf；X 为 Cl 或 Br；



高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂模型： $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$ ； $R_5 = R_6 = R_7 = \text{allyl}$ ； $M = \text{Zr}$ ； $X = \text{Cl}$ ；

B组分为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)或五氟苯硼。

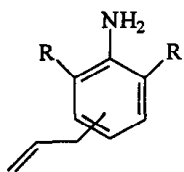
本发明提供的高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂至今还未见文献或专利报道。

本发明提供的一种高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法，将含有烯烃基的铁系吡啶双亚胺化合物和含烯烃基的茂金属化合物与苯乙烯在引发剂的作用下将金属化合物通过 C-C α 键连接到高分子链上形成高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂。

催化剂的制备过程如下：

1、烯烃基芳胺的制备

其结构式为：

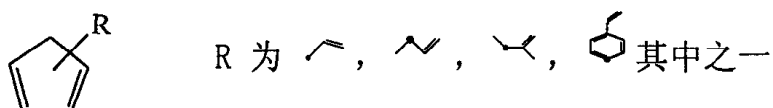


R 为 H, Me, i-Pr, t-Bu 其中之一

芳胺和烯烃基氯或烯烃基溴按摩尔比 2: 1, 加热反应得 N-烯烃基芳胺, 产率 30.0-84.3%, N-烯烃基芳胺和过量 $ZnCl_2$ 在甲苯溶剂中加热回流发生重排反应生成 4-烯烃基芳胺或 2-烯烃基芳胺。产率 25.2-70.9%。

2、烯烃基环戊二烯的制备

其结构式为:



等摩尔的环戊二烯与氯代烯烃或溴代烯烃, 在四丁基溴化铵为相转移剂下在 NaOH 水溶液中反应得到烯烃基取代的环戊二烯。产率 40-70%。

3、烯烃基铁系催化剂 Com Fe 的制备

首先 2,6-二乙酰基吡啶与烯烃基胺进行两步酸催化的缩合反应制备出相应的吡啶二亚胺配体, 如果该配体结构对称则两步缩合反应可以一步完成, 此时胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 2: 1。由已制备得的吡啶二亚胺配体与 FeX_2 反应即可制得含烯烃基的吡啶双亚胺化合物, 产率 90-95%。

其制备反应过程如下:

以甲醇为溶剂, 甲酸为催化剂, 烯烃基芳胺与 2,6-二乙酰基吡啶缩合反应生成三齿吡啶二亚胺配体。Com Fe 的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以四氢呋喃为溶剂 30-40mL, 吡啶二亚胺配体与 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 按摩尔比 1.05: 1 投料, 室温搅拌 2-3 小时, 得蓝色溶液, 真空浓缩, 加正己烷沉淀出蓝色粉末, 过滤, 真空干燥, 产率 90-95%。

4、烯烃基茂金属催化剂 Com M 的制备

首先由烯烃基环戊二烯与等摩尔的正丁基锂反应制备出相应的烯烃基环戊二烯的锂盐, 如果要制备结构对称的烯烃基茂金属催化剂则由摩尔

比为 2: 1 的烯烷基环戊二烯锂盐与 MCl_4 反应；如果要制备结构不对称的烯烷基茂金属催化剂则分别加入等摩尔的两种烯烷基环戊二烯的锂盐与等摩尔的 MCl_4 反应。产率 60-75%。

其制备反应过程如下：

将烯烷基环戊二烯加入到四氢呋喃溶液中，在冰盐浴的条件下，滴加等摩尔数的正丁基锂，在室温下搅拌 2-3 小时，然后缓慢地加入含等当量的 MCl_4 的四氢呋喃溶液，溶液呈深红色，室温下搅拌反应 6-8 小时，蒸去溶剂，加入甲苯离心除去锂盐，将清液抽干，再用己烷洗涤数次即得产物，产率 60-75%。

5、高分子化双活性中心烯烷基聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下，将含有烯烷基的铁系催化剂 $Com\ Fe$ ，含烯烷基的茂金属催化剂 $Com\ M$ ，苯乙烯，偶氮二异丁腈，依次加入到干燥的甲苯中混合均匀，然后在水浴中共聚，用正己烷作沉淀剂，得共聚物的固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即可。

本发明提供的高分子化双活性中心烯烷基聚合物催化剂在烯烷基聚合，尤其在催化乙烯聚合反应中，是在无水无氧条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯 100-2000mL，甲基铝氧烷(MAO)或改进甲基铝氧烷(MMAO)，高分子化双活性中心催化剂与 MAO 或 MMAO 摩尔比 $Al/(Fe+M) = 350-3500$ ，乙烯 1-20atm，于 -15-80℃ 反应 1 小时，用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤数次，于 40℃ 真空干燥 24 小时。

具体实施方式如下：

实施例 1 烯烷基芳胺的制备

2,6-二异丙基苯胺 0.2mol 和烯丙基氯 0.1mol 加热回流 10 小时，冷却放置 12 小时后，倾入 400mL 水中，加入氢氧化钠使溶液呈碱性，乙醚

萃取，真空减压蒸馏得 N-烯丙基苯胺 18.33g，产率 84.3%。以 100mL 甲苯为溶剂加入 N-烯丙基苯胺 0.084mol 和过量 $ZnCl_2$ ，氩气氛下回流 5 小时，冷却倾入氢氧化钠的水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后再倾入上述碱溶液中乙醚萃取合并有机层，无水硫酸镁干燥，真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯丙基苯胺 12.92g。产率 70.9%。

实施例 2 烯烷基芳胺的制备

苯胺 0.24mol 和烯丙基溴 0.12mol 加热回流 8 小时，冷却放置 10 小时后，倾入 200mL 水中，加入氢氧化钠使溶液呈碱性，乙醚萃取，真空减压蒸馏得 N-烯丙基苯胺 8.645g，产率 54.17%。以 200mL 甲苯为溶剂加入 N-烯丙基苯胺 0.065mol 和过量 $ZnCl_2$ ，氩气氛下回流 8 小时，冷却倾入氢氧化钠的水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后再倾入上述碱溶液中乙醚萃取合并有机层，无水硫酸镁干燥，真空浓缩后减压蒸馏得 2-烯丙基苯胺 2.18g。产率 25.2%。

实施例 3 烯烷基芳胺的制备

4-特丁基苯胺 0.2mol 和烯丙基氯 0.1mol 加热回流 9 小时，冷却放置 11 小时后，倾入 300mL 水中，加入氢氧化钠使溶液呈碱性，乙醚萃取，真空减压蒸馏得 N-烯丙基-2-特丁基苯胺 5.67g，产率 30.0%。以 50mL 甲苯为溶剂加入 N-烯丙基-2-特丁基苯胺 0.03mol 和过量 $ZnCl_2$ ，氩气氛下回流 6 小时，冷却倾入氢氧化钠的水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后再倾入上述碱溶液中乙醚萃取合并有机层，无水硫酸镁干燥，真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯丙基-2-特丁基苯胺 3.54g。产率 62.4%。

实施例 4 烯烷基环戊二烯的制备

在玻璃 Schlenk 瓶中依次加入 100mL 的 33% 的 NaOH，0.5mol 环戊二烯，0.5mol 烯丙基氯，在 2g 四丁基溴化铵为相转移剂下，冰

浴中搅拌 2 小时，室温下搅拌 6 小时之后，油相洗至中性，采用无水碳酸钾干燥后，减压蒸馏下得到烯丙基环戊二烯 36.75。产率 70.0 %。

实施例 5 烯烷基环戊二烯的制备

在玻璃 Schlenk 瓶中依次加入 120mL 的 33%的 NaOH，0.6mol 环戊二烯，0.5mol 3-溴 1-丁烯，在 3g 四丁基溴化铵为相转移剂下，冰水浴中搅拌 2 小时，室温下搅拌 7 小时之后，油相洗至中性，采用无水碳酸钾干燥后，减压蒸馏下得到 3-环戊二烯基-1-丁烯 26.78g。产率 45.01%。

实施例 6 烯烷基环戊二烯的制备

在玻璃 Schlenk 瓶中依次加入 110mL 的 33%的 NaOH，0.5mol 环戊二烯，0.5mol 4-溴苯乙烯，在 2.5g 四丁基溴化铵为相转移剂下，冰水浴中搅拌 2 小时，室温下搅拌 6.5 小时之后，油相洗至中性，采用无水碳酸钾干燥后，减压蒸馏下得到苯乙烯基环戊二烯 33.40g。产率 40.0%。

实施例 7 烯烷基铁系催化剂 Com Fe 的制备

以甲醇为溶剂，甲酸为催化剂，4-烯丙基苯胺与 2.6-二乙酰基吡啶缩合反应生成三齿吡啶二亚胺配体 $C_{39}H_{51}N_3$ 。Com Fe 的制备在无氧无水及高纯氩气保护下进行。以四氢呋喃为溶剂 30mL，该吡啶二亚胺配体 4.0mmol 与 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 3.8mmol 室温搅拌 2 小时，得蓝色溶液，真空浓缩，加正己烷沉淀出蓝色粉末，过滤，真空干燥得 $C_{39}H_{51}N_3FeCl_2$ 2.48g，产率 95%。

实施例 8 烯烷基铁系催化剂 Com Fe 的制备

以甲醇为溶剂，甲酸为催化剂，2-特丁基-4-烯丙基苯胺，2.6-二甲苯胺与 2.6-二乙酰基吡啶缩合反应生成三齿吡啶二亚胺配体 $C_{30}H_{35}N_3$ 。

Com Fe 的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以四氢呋喃为溶剂 40mL, 该吡啶二亚胺配体 1.51mmol 与 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.44mmol 室温搅拌 3 小时, 得蓝色溶液, 真空浓缩, 加正己烷沉淀出蓝色粉末, 过滤, 真空干燥得 $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{FeCl}_2$ 0.731g, 产率 90%。

实施例 9 烯烃基铁系催化剂 Com Fe 的制备

以甲醇为溶剂, 甲酸为催化剂, 2-烯丙基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶缩合反应生成三齿吡啶二亚胺配体 $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3$ 。Com Fe 的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以四氢呋喃为溶剂 35mL, 该吡啶二亚胺配体 2.27mmol 与 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.16mmol 室温搅拌 2.5 小时, 得蓝色溶液, 真空浓缩, 加正己烷沉淀出蓝色粉末, 过滤, 真空干燥得 $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{FeCl}_2$ 1.044g, 产率 93%。

实施例 10 烯烃基茂金属催化剂 Com M 的制备

将烯丙基环戊二烯 4.14mmol 加入到四氢呋喃溶液中, 在冰盐浴的条件下, 滴加等摩尔数的正丁基锂, 在室温下搅拌 2 小时, 然后缓慢地加入含等当量的 ZrCl_4 的四氢呋喃溶液, 溶液呈深红色, 室温下搅拌反应 6 小时, 蒸去溶剂, 加入甲苯离心除去锂盐, 将清液抽干, 再用己烷洗涤数次即得产物 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ZrCl}_2$ 0.574g, 产率 75%。

实施例 11 烯烃基茂金属催化剂 Com M 的制备

将 3-环戊二烯基-1-丁烯 2.17mmol, 烯丙基环戊二烯 2.17mmol 加入到四氢呋喃溶液中, 在冰盐浴的条件下, 滴加 4.34mmol 的正丁基锂, 在室温下搅拌 3 小时, 然后缓慢地加入含等当量的 TiCl_4 的四氢呋喃溶液, 溶液呈深红色, 室温下搅拌反应 8 小时, 蒸去溶剂, 加入甲苯离心除去锂盐, 将清液抽干, 再用己烷洗涤数次即得产物 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{TiCl}_2$ 0.444g, 产率 60%。

实施例 12 烯烷基茂金属催化剂 Com M 的制备

将苯乙烯基环戊二烯 1.79mmol，环戊二烯 1.79mmol 加入到四氢呋喃溶液中，在冰盐浴的条件下，滴加 3.58mmol 的正丁基锂，在室温下搅拌 2.5 小时，然后缓慢地加入含等当量的 $ZrCl_4$ 的四氢呋喃溶液，溶液呈深红色，室温下搅拌反应 7.5 小时，蒸去溶剂，加入甲苯离心除去锂盐，将清液抽干，再用己烷洗涤数次即得产物 $C_{18}H_{14}ZrCl_2$ 0.431g，产率 61.4%。

实施例 13 高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下，将实施例 7 制备铁系催化剂 $C_{39}H_{51}N_3FeCl_2$ 0.2mmol，实施例 10 制备的茂金属催化剂 $C_{16}H_{16}ZrCl_2$ 0.7mmol，苯乙烯 5mL，偶氮二异丁腈 1.0wt%，依次加入到干燥的甲苯中混合均匀，然后在 80℃ 的水浴中共聚 10 小时后，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即可。测定铁含量为 0.256wt%，锆含量为 1.57wt%。

实施例 14 高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下，将实施例 8 制备的铁系催化剂 $C_{30}H_{35}N_3FeCl_2$ 0.5mmol，实施例 12 制备的茂金属催化剂 $C_{18}H_{14}ZrCl_2$ 0.5mmol，苯乙烯 8mL，偶氮二异丁腈 1.0wt%，依次加入到干燥的甲苯中混合均匀，然后在 80℃ 的水浴中共聚 11 小时后，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即可。测定铁含量为 0.214wt%，锆含量为 0.419wt%。

实施例 15 高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备

在无水无氧条件下，实施例 9 制备的铁系催化剂 $C_{27}H_{27}N_3FeCl_2$ 0.7mmol，实施例 11 制备的茂金属催化剂 $C_{17}H_{18}TiCl_2$ 0.4mmol，苯

乙烯 10mL, 偶氮二异丁腈 1.0wt%, 依次加入到干燥的甲苯中混合均匀, 然后在 80℃的水浴中共聚 12 小时后 冷却至室温, 离心, 上层清液用正己烷作沉淀剂, 得固体粉末, 再用正己烷洗涤三次, 烘干即可。测定铁含量为 0.532wt%, 钛含量为 0.467wt%。

实施例 16 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 100mL, 甲基铝氧烷, 实施例 13 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.02g, $Al/(Fe+Zr) = 350$, 乙烯 1atm, 于-15℃反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃真空干燥 24 小时得聚乙烯 1.76g。

实施例 17 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 500mL, 改进甲基铝氧烷, 实施例 13 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.02g, $Al/(Fe+Zr)=1400$, 乙烯 5atm, 于 30℃反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃真空干燥 24 小时得聚乙烯 19.25g。

实施例 18 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯 2000mL, 改进甲基铝氧烷, 实施例 14 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.04g, $Al/(Fe+Zr)=3500$, 乙烯 4atm, 于 45℃反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃真空干燥 24 小时得聚乙烯 6.48g。

实施例 19 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯

2000mL, 甲基铝氧烷, 实施例 15 制备的高分子化双活性中心催化剂 0.02g, Al/(Fe+Ti) =1700, 乙烯 20atm, 于 80℃ 反应 1 小时, 用含重量比为 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用乙醇洗涤数次, 于 40℃ 真空干燥 24 小时得聚乙烯 21.74g。