

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 4/649

C08F 4/642

C08F 10/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011387.7

[43] 公开日 2005 年 8 月 10 日

[11] 公开号 CN 1651471A

[22] 申请日 2004. 12. 24

[21] 申请号 200410011387.7

[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 5625 号

[72] 发明人 金国新 陈正军

权利要求书 3 页 说明书 14 页

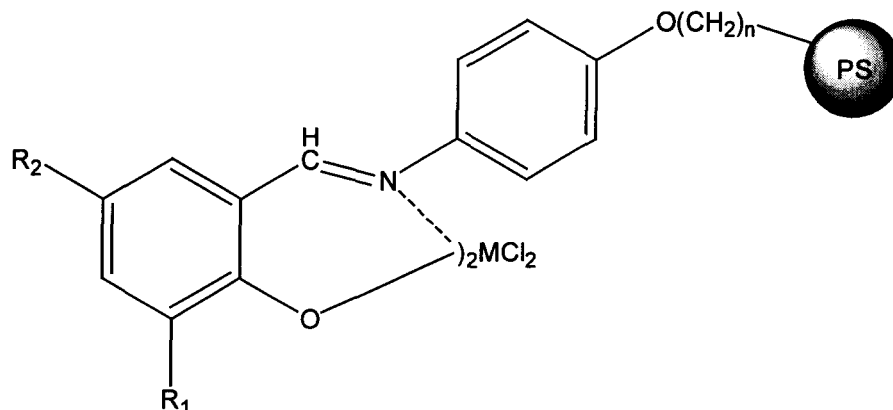
[54] 发明名称 一类聚苯乙烯负载化的 IVB 族配合物及其用作乙烯聚合

[57] 摘要


本发明属于一类聚苯乙烯负载化的含烃氧基的席夫碱的 IVB 族配合物及其用作烯烃聚合催化剂的制备方法，将含烯基氧基的席夫碱的 IVB 族配合物与苯乙烯用自由基引发剂引发共聚，得到聚苯乙烯负载化的席夫碱 IVB 族配合物，它们对乙烯聚合呈现高催化活性，催化活性高达  $15.696 \times 10^6 \text{ g PE/molZr. hr}$ ，所得的聚合物的粘均分子量高达百万。

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

1、一类聚苯乙烯负载化的含炔氧基的席夫碱的 IVB 族配合物，具有如下结构：



其中  $n=1, 2$  或  $3$ ， $R_1$  为叔丁基时， $R_2$  为氢或甲基； $R_1$  为苯基时， $R_2$

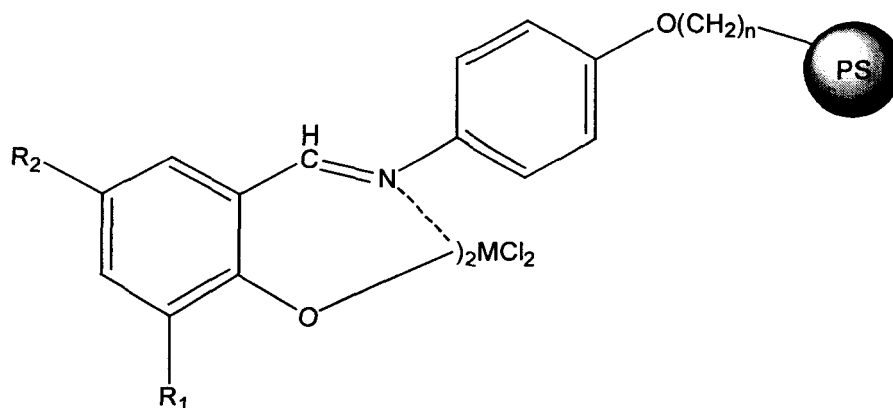
为氢； $M$  为钛 (Ti) 或锆 (Zr)； 表示聚苯乙烯链段；它们由含三异丁基铝的甲基铝氧烷 (MMAO) 或甲基铝氧烷 (MAO) 助催化以形成烯烃聚合活性中心；

#### 催化剂的制备


在无水无氧条件下，将含有烯炔基团的席夫碱的 IVB 族配合物  $0.1-0.5\text{mmol}$ ，偶氮二异丁腈  $0.1-0.5\text{g}$ ，苯乙烯  $3-10\text{ml}$ ， $30-50\text{ml}$  甲苯依次加入到装有一个磁力搅拌子的反应瓶中，然后在  $60-80^\circ\text{C}$  下搅拌  $20-48$  小时，经除溶剂、甲苯/正己烷重复洗涤，真空下干燥为高分子化催化剂，金属含量  $1.86-30.7\text{mg/g}$ ， $M_n=9483-24772$ ， $M_w/M_n=1.3384-1.6375$ 。

2、权利要求 1 所述的一类聚苯乙烯负载化的含炔氧基的席夫碱的

IVB 族配合物用作乙烯聚合，配合物具有如下结构：



其中  $n=1, 2$  或  $3$ ， $R_1$  为叔丁基时， $R_2$  为氢或甲基； $R_1$  为苯基时， $R_2$

为氢； $M$  为钛 (Ti) 或锆 (Zr)； 表示聚苯乙烯链段；它们由含三异丁基铝的甲基铝氧烷 (MMAO) 或甲基铝氧烷 (MAO) 助催化以形成烯烃聚合活性中心；

#### 催化剂的制备

在无水无氧条件下，将含有烯烃基团的席夫碱的 IVB 族配合物  $0.1-0.5\text{mmol}$ ，偶氮二异丁腈  $0.1-0.5\text{g}$ ，苯乙烯  $3-10\text{ml}$ ， $30-50\text{ml}$  甲苯依次加入到装有一个磁力搅拌子的反应瓶中，然后在  $60-80^\circ\text{C}$  下搅拌  $20-48$  小时，经除溶剂、甲苯/正己烷重复洗涤，真空下干燥为高分子化催化剂，金属含量  $1.86-30.7\text{mg/g}$ ， $M_n=9483-24772$ ， $M_w/M_n=1.3384-1.6375$ ；

乙烯聚合在无水无氧条件下进行，向反应体系中依次加入甲苯、甲基铝氧烷、催化剂，在常压或高压下的乙烯气压下于室温至  $75^\circ\text{C}$  下反应  $0.5-1\text{hr}$ ，终止乙烯输入，用含  $2\%$  盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤，真空干燥得聚乙烯固体粉末，催化活性  $0.454-15.696 \times 10^6 \text{g PE/molZr.hr}$ ，所得聚合物的粘均分子量范围

6374-1215463。

## 一类聚苯乙烯负载化的 IVB 族配合物及其用作乙烯聚合

### 技术领域

本发明属于一类聚苯乙烯负载化的 IVB 族配合物及其用作乙烯聚合。

### 背景技术

聚烯烃由于其种类、结构及性能的多样性引起工业和学术界的强烈关注与投入，过去的三十多年已见证了过渡金属化合物给聚烯烃领域带来的翻天覆地的变化。以过渡金属化合物为基础的催化聚合相对于其它聚合过程具有突出的优点，如精确控制聚合物的链结构、在温度及压强方面更为温和的聚合条件等。*Chem. Lett.* (1999) 1263-1264 报道的 FI 催化剂是含两个席夫碱配位体的 IVB 族配合物，该类催化剂具有极高的催化乙烯聚合的活性。中国专利 98125651.1, 00121820.4, 00136190.2, 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。高分子负载化催化剂的意义在于其适应于现有的聚烯烃工艺过程，并且高分子负载化催化剂不会给产品带来任何无机物形式的灰份。中国专利 200310122945.2 公开的内容主要是在席夫碱的氮上含短链烷基的催化剂及其高分子负载化。

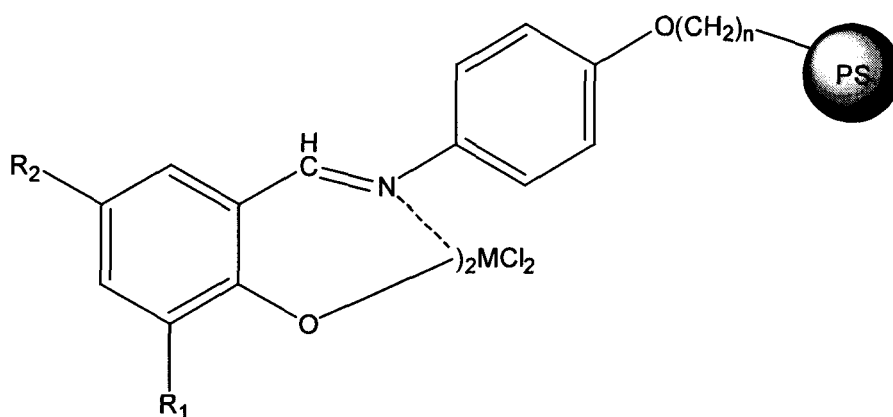
### 发明内容

本发明的目的是提供一类聚苯乙烯负载化的 IVB 族配合物的制备方法；

本发明的另一目的是提供一类聚苯乙烯负载化的含烯氧基的 IVB 族配合物用作乙烯聚合。

本发明所述的催化剂由含烯氧基的席夫碱的 IVB 族配合物与苯乙烯共聚而形成的负载化的催化剂，在结构上采用席夫碱的  $[N, O^-]$  双齿螯合及  $[Cl^-]$  与 IVB 族元素配位形成八面体配合物，其中两个氯原子处于顺式位置。该类型的催化剂在甲基铝氧烷的作用下，对乙烯聚合呈现高催化活性，是一类新型的烯烃聚合的高活性催化剂，并且所得的聚合物具备比 FI 催化剂更高的分子量。

本发明所制备的 IVB 族配合物具有如下结构：



其中  $n=1, 2$  或  $3$ ， $R_1$  为叔丁基时， $R_2$  为氢或甲基； $R_1$  为苯基时， $R_2$  为氢； $M$  为钛 (Ti) 或锆 (Zr)； $\text{PS}$  表示聚苯乙烯链段；它们由含三异丁基铝的甲基铝氧烷 (MMAO) 或甲基铝氧烷 (MAO) 助催化以形成烯烃聚合活性中心。

### 催化剂的制备

在无水无氧条件下，将含有烯氧基团的席夫碱的 IVB 族配合物  $0.1-0.5\text{mmol}$ ，偶氮二异丁腈  $0.1-0.5\text{g}$ ，苯乙烯  $3-10\text{ml}$ ， $30-50\text{ml}$  甲

苯依次加入到装有一个磁力搅拌子的反应瓶中，然后在 60-80℃下搅拌 20-48 小时，经除溶剂、甲苯/正己烷重复洗涤，真空下干燥为高分子化催化剂。高分子化催化剂中金属含量 ICP-AES 1.86-30.7mg/g, GPC: Mn=9483-24772, PDI (Mw/Mn)=1.3384-1.6375。

## 乙烯聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行，向反应体系中依次加入甲苯、甲基铝氧烷、催化剂，在常压或高压下的乙烯气压下于室温至 75℃下反应 0.5-1hr，终止乙烯输入，用含 2%盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤，真空干燥得聚乙烯固体粉末。催化活性  $0.454-15.696 \times 10^6$  g PE/molZr.hr，所得聚合物的粘均分子量范围 6374-1215463，并且催化剂的催化活性随乙烯压强的增高而增大。

## 具体实施方式

实施例 1：聚苯乙烯负载二氯化[N-(对-烯丙基氧基-苯基)-3-叔丁基水杨醛亚胺]络锆(IV)的制备(PSCZ1)

在无水无氧条件下，将二氯化[N-(对烯丙氧基)-苯基-3-叔丁基水杨醛亚胺]络锆(IV) 0.191g，苯乙烯 4ml，偶氮二异丁腈 0.186g，30ml 甲苯依次加入带磁力搅拌子的 100ml 安培瓶中，开动磁力搅拌，在 80℃的油浴中共聚 20hr。冷却至室温，真空浓缩除去大部分溶剂，得浅黄色胶状粘稠混合物，加入 20ml 己烷搅拌、离心，分出上层清液，固体用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液，重复此过程至上层清液无色。所得的固体在真空下干燥为浅黄色固体粉末 0.610g。ICP-AES:Zr30.7mg/g。GPC: Mn=16363, PDI (Mw/Mn)=1.3384。

实施例 2: 聚苯乙烯负载二氯化{N-[对-(1-烯丁基氧基)-苯基]-3-叔丁基水杨醛亚胺}络锆(IV)的制备(PSCZ2)

在无水无氧条件下, 将二氯化[N-(对-1-烯丁氧基)-苯基-3-叔丁基水杨醛亚胺]络锆(IV)0.159g, 苯乙烯 6ml, 偶氮二异丁腈 0.222g, 50ml 甲苯依次加入带磁力搅拌子的 100ml 安培瓶中, 开动磁力搅拌, 在 70℃的油浴中共聚 48hr。冷却至室温, 真空浓缩除去大部分溶剂, 得浅黄色胶状粘稠混合物, 加入 20ml 己烷搅拌、离心, 分出上层清液, 固体用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液, 重复此过程至上层清液无色。所得的固体在真空下干燥为浅黄色固体粉末 4.379g。ICP-AES:Zr4.29mg/g。GPC: Mn=14015, PDI(Mw/Mn)=1.4912。

实施例 3: 聚苯乙烯负载二氯化{N-[对-(4-烯戊基氧基)-苯基]-3-叔丁基水杨醛亚胺}络锆(IV)的制备(PSCZ3)

在无水无氧条件下, 将二氯化[N-(对-1-烯戊氧基)-苯基-3-叔丁基水杨醛亚胺]络锆(IV)0.109g, 苯乙烯 6ml, 偶氮二异丁腈 0.215g, 50ml 甲苯依次加入带磁力搅拌子的 100ml 安培瓶中, 开动磁力搅拌, 在 65℃的油浴中共聚 28hr。冷却至室温, 真空浓缩除去大部分溶剂, 得浅黄色胶状粘稠混合物, 加入 20ml 己烷搅拌、离心, 分出上层清液, 固体用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液, 重复此过程至上层清液无色。所得的固体在真空下干燥为浅黄色固体粉末 4.270g。ICP-AES: Zr3.08mg/g。GPC: Mn=12994, PDI(Mw/Mn)=1.4955。

实施例 4: 聚苯乙烯负载二氯化{N-[对-(1-烯丁基氧基)-苯基]-5-甲基 3-叔丁基水杨醛亚胺}络锆(IV)的制备(PSCZ4)



在无水无氧条件下，将二氯化[N-(对-1-烯丁氧基)-苯基-5-甲基-3-叔丁基水杨醛亚胺]络锆(IV) 0.179g，苯乙烯 5ml，偶氮二异丁腈 0.143g，40ml 甲苯依次加入带磁力搅拌子的 100ml 安培瓶中，开动磁力搅拌，在 60℃的油浴中共聚 48hr。溶液由红色变成黄绿色。冷却至室温，真空浓缩除去大部分溶剂，得橙红色胶状粘稠物，加入 20ml 己烷搅拌、离心，分出上层清液，固体用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液，重复此过程至上层清液无色。所得的固体在真空下干燥为黄绿色固体粉末 2.633g。ICP-AES:Zr2.02mg/g。GPC: Mn=9483, PDI=1.3742。

实施例 5：聚苯乙烯负载二氯化{N-[对-(1-烯丙基氧基)-苯基]-3-叔丁基水杨醛亚胺}络钛(IV)的制备(PSCT1)

在无水无氧条件下，将二氯化[N-(对烯丙氧基)-苯基-3-叔丁基水杨醛亚胺]络钛(IV) 0.368g，苯乙烯 10ml，偶氮二异丁腈 0.500g，50ml 甲苯依次加入带磁力搅拌子的 100ml 安培瓶中，开动磁力搅拌，在 75℃的油浴中共聚 48hr。冷却至室温，真空浓缩除去大部分溶剂，得浅红色胶状粘稠混合物，加入 20ml 己烷搅拌、离心，分出上层清液，固体用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液，重复此过程至上层清液无色。所得的固体在真空下干燥为浅红褐色固体粉末 3.893g。ICP-AES: Ti3.43mg/g。GPC: Mn=12557, PDI(Mw/Mn)=1.5322。

实施例 6：聚苯乙烯负载二氯化{N-[对-(1-烯丁基氧基)-苯基]-3-叔丁基水杨醛亚胺}络钛(IV)的制备(PSCT2)

在无水无氧条件下，将二氯化[N-(对-1-烯丁氧基)-苯基-3-叔

丁基水杨醛亚胺]络钛(IV)0.153g, 苯乙烯 8ml, 偶氮二异丁腈 0.215g, 50ml 甲苯依次加入带磁力搅拌子的 100ml 安培瓶中, 开动磁力搅拌, 在 65℃ 的油浴中共聚 20hr。冷却至室温, 真空浓缩除去大部分溶剂, 得浅红色胶状粘稠混合物, 加入 20ml 己烷搅拌、离心, 分出上层清液, 固体用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液, 重复此过程至上层清液无色。所得的固体在真空下干燥为浅红褐色固体粉末 4.932g。ICP-AES: Ti1.14mg/g。GPC: Mn=13745, PDI(Mw/Mn)=1.6375。

实施例 7: 聚苯乙烯负载二氯化{N-[对-(1-烯戊基氧基)-苯基]-3-叔丁基水杨醛亚胺}络钛(IV)的制备(PSCT3)

在无水无氧条件下, 将二氯化[N-(对-1-烯戊氧基)-苯基-3-叔丁基水杨醛亚胺]络钛(IV)0.079g, 苯乙烯 3ml, 偶氮二异丁腈 0.100g, 50ml 甲苯依次加入带磁力搅拌子的 100ml 安培瓶中, 开动磁力搅拌, 在 70℃ 的油浴中共聚 36hr。冷却至室温, 真空浓缩除去大部分溶剂, 得浅红色胶状粘稠混合物, 加入 20ml 己烷搅拌、离心, 分出上层清液, 固体用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液, 重复此过程至上层清液无色。所得的固体在真空下干燥为浅褐色固体粉末 1.426g。ICP-AES: Ti1.86mg/g。GPC: Mn=18447, PDI(Mw/Mn)=1.4563。

实施例 8: 聚苯乙烯负载二氯化{N-[对-(1-烯戊基氧基)-苯基]-3-苯基水杨醛亚胺}络钛(IV)的制备(PSCT4)

在无水无氧条件下, 将二氯化[N-(对-1-烯戊基氧基)-苯基-3-苯基水杨醛亚胺]络钛(IV)0.166g, 苯乙烯 8ml, 偶氮二异丁腈 0.200g, 50ml 甲苯依次加入带磁力搅拌子的 100ml 安培瓶中, 开动磁力搅拌,

在 60℃ 的油浴中共聚 48hr。冷却至室温，真空浓缩除去大部分溶剂，得红色胶状粘稠混合物，加入 20ml 己烷搅拌、离心，分出上层清液，固体用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液，重复此过程至上层清液无色。所得的固体在真空下干燥为红褐色固体粉末 4.932g。ICP-AES: Ti 2.43mg/g。GPC: Mn=24772, PDI (Mw/Mn)=1.3352。

#### 实施例 9: 乙烯聚合

200ml 玻璃反应瓶预先真空下烘烤，通入乙烯气体，乙烯气压为常压。然后加入 40ml 甲苯，在搅拌下依次加入 0.5ml MMAO、0.811umol PSCZ1 及 10ml 甲苯。于室温下聚合 30min，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃ 真空干燥 24 小时，得 0.476g，催化活性为  $1.173 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：50709。差示扫描量热分析 (DSC)：Tm=133.848℃， $\Delta H_m=212.991$ J/g。

#### 实施例 10: 乙烯聚合

200ml 玻璃反应瓶预先真空下烘烤，通入乙烯气体，乙烯气压为常压。然后加入 40ml 甲苯，在搅拌下依次加入 2.0ml MMAO、0.811umol PSCZ1 及 10ml 甲苯。于室温下聚合 30min，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃ 真空干燥 24 小时，得 3.131g，催化活性为  $7.718 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：20800。

#### 实施例 11: 乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃ 真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒

定在 75℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0mlMMAO、0.811umolPSCZ1 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml2%的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 5.796g，催化活性为  $7.147 \times 10^6$ g PE/molZr.hr。聚合物呈长丝状。所得聚乙烯的粘均分子量为：621410。差示扫描量热分析（DSC）： $T_m=135.010^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m=214.445\text{J/g}$ 。

#### 实施例 12：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 50℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0mlMMAO、0.811umolPSCZ1 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml2%的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 10.023g，催化活性为  $12.353 \times 10^6$ g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：772374。

#### 实施例 13：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 30℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0mlMMAO、0.811umolPSCZ1 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml2%的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 12.736g，催化活性为  $15.696 \times 10^6$ g

PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：726782。差示扫描量热分析（DSC）： $T_m=133.709^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta H_m=204.902\text{J/g}$ 。

#### 实施例 14：乙烯聚合

200ml 玻璃反应瓶预先真空下烘烤，通入乙烯气体，乙烯气压为常压。然后加入 40ml 甲苯，在搅拌下依次加入 0.5ml MMAO、0.617 $\mu\text{mol}$  PSCZ2 及 10ml 甲苯。于室温下聚合 30min，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于  $40^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24 小时，得 0.572g，催化活性为  $1.854 \times 10^6\text{g PE/molZr.hr}$ 。所得聚乙烯的粘均分子量为：10963。

#### 实施例 15：乙烯聚合

200ml 玻璃反应瓶预先真空下烘烤，通入乙烯气体，乙烯气压为常压。然后加入 40ml 甲苯，在搅拌下依次加入 2.0ml MMAO、0.617 $\mu\text{mol}$  PSCZ2 及 10ml 甲苯。于室温下聚合 30min，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于  $40^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24 小时，得 0.919g，催化活性为  $2.979 \times 10^6\text{g PE/molZr.hr}$ 。所得聚乙烯的粘均分子量为：6374。

#### 实施例 16：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在  $90^{\circ}\text{C}$  真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在  $70^{\circ}\text{C}$ ，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0ml MMAO、0.617 $\mu\text{mol}$  PSCZ2 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，

并于 40℃真空干燥 24 小时，得 3.322g，催化活性为  $5.384 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：56426。差示扫描量热分析（DSC）： $T_m=129.158^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m=211.786\text{J/g}$ 。

#### 实施例 17：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 50℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0ml MMAO、0.617umol PSCZ2 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 5.269g，催化活性为  $8.540 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：109751。差示扫描量热分析（DSC）： $T_m=131.148^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m=233.727\text{J/g}$ 。

#### 实施例 18：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 30℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0ml MMAO、0.617umol PSCZ2 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 6.598g，催化活性为  $10.694 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：103727。差示扫描量热分析（DSC）： $T_m=128.681^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m=212.697\text{J/g}$ 。

#### 实施例 19：乙烯聚合

200ml 玻璃反应瓶预先真空下烘烤，通入乙烯气体，乙烯气压为常压。然后加入 40ml 甲苯，在搅拌下依次加入 0.5ml MMAO、0.833 $\mu$ mol PSCZ3 及 10ml 甲苯。于室温下聚合 30min，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40 $^{\circ}$ C 真空干燥 24 小时，得 0.189g，催化活性为  $0.454 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：92624。

#### 实施例 20：乙烯聚合

200ml 玻璃反应瓶预先真空下烘烤，通入乙烯气体，乙烯气压为常压。然后加入 40ml 甲苯，在搅拌下依次加入 1.5ml MMAO、0.833 $\mu$ mol PSCZ3 及 10ml 甲苯。于室温下聚合 30min，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40 $^{\circ}$ C 真空干燥 24 小时，得 0.471g，催化活性为  $1.130 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：32056。

#### 实施例 21：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90 $^{\circ}$ C 真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 70 $^{\circ}$ C，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0ml MMAO、0.833 $\mu$ mol PSCZ3 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40 $^{\circ}$ C 真空干燥 24 小时，得 2.373g，催化活性为  $2.849 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：57860。差示扫描量热分析 (DSC)： $T_m=130.351^{\circ}$ C， $\Delta H_m=240.678$ J/g。

### 实施例 22: 乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃ 真空下烘烤 1.5hr, 然后调节并恒定在 30℃, 通入乙烯气体, 此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0ml MMAO、0.833 $\mu$ mol PSCZ3 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm, 搅拌反应 1hr, 然后终止乙烯气的输入, 停搅拌, 倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中, 过滤, 将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤, 并于 40℃ 真空干燥 24 小时, 得 7.024g, 催化活性为  $8.432 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为: 120547。差示扫描量热分析 (DSC):  $T_m=133.336^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m=232.455\text{J/g}$ 。

### 实施例 23: 乙烯聚合

200ml 玻璃反应瓶预先真空下烘烤, 通入乙烯气体, 乙烯气压为常压。然后加入 40ml 甲苯, 在搅拌下依次加入 1.0ml MMAO、1.180 $\mu$ mol PSCZ4 及 10ml 甲苯。于室温下聚合 30min, 然后终止乙烯气的输入, 停搅拌, 倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中, 过滤, 将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤, 并于 40℃ 真空干燥 24 小时, 得 2.136g, 催化活性为  $3.620 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为: 624883。差示扫描量热分析 (DSC):  $T_m=125.537^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m=226.160\text{J/g}$ 。

### 实施例 24: 乙烯聚合

200ml 玻璃反应瓶预先真空下烘烤, 通入乙烯气体, 乙烯气压为常压。然后加入 40ml 甲苯, 在搅拌下依次加入 2.0ml MMAO、1.180 $\mu$ mol PSCZ4 及 10ml 甲苯。于室温下聚合 30min, 然后终止乙烯气的输入, 停搅拌, 倾入 200ml 2% 的酸性乙醇中, 过滤, 将所得聚合物



用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 2.494g，催化活性为  $4.227 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：360230。差示扫描量热分析（DSC）： $T_m=124.599^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m=215.597\text{J/g}$ 。

#### 实施例 25：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 45℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0mlMAO、1.180umolPSCZ4 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml2%的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 6.214g，催化活性为  $5.266 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：221460。差示扫描量热分析（DSC）： $T_m=132.137^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m=238.774\text{J/g}$ 。

#### 实施例 26：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 45℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0mlMMAO、1.023umolPSCT1 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml2%的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 3.636g，催化活性为  $3.554 \times 10^6$  g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：1121460。

#### 实施例 27：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒

定在 45℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0mlMMAO、1.544umolPSCT1 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml2%的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 9.777g，催化活性为  $6.332 \times 10^6$ g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：751863。

#### 实施例 28：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 45℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0mlMAO、1.461umolPSCT2 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml2%的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 8.455g，催化活性为  $5.775 \times 10^6$ g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：1215463。

#### 实施例 29：乙烯聚合

400ml 高压聚合釜预先在 90℃真空下烘烤 1.5hr，然后调节并恒定在 45℃，通入乙烯气体，此时乙烯气压为常压。在搅拌下依次加入 80ml 甲苯、1.0mlMMAO、1.117umolPSCT3 及 10ml 甲苯。调节乙烯输入气压为 4.5atm，搅拌反应 1hr，然后终止乙烯气的输入，停搅拌，倾入 200ml2%的酸性乙醇中，过滤，将所得聚合物用乙醇洗涤、过滤，并于 40℃真空干燥 24 小时，得 8.358g，催化活性为  $7.483 \times 10^6$ g PE/molZr.hr。所得聚乙烯的粘均分子量为：994775。