

## (2-Me-3-ClPh)<sub>2</sub>PBIME<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub>/rac-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO 双功能催化体系乙烯原位共聚制备 LLDPE\*

王如义<sup>1</sup> 郑元锁<sup>1</sup> 崔楠楠<sup>2,3</sup> 张志成<sup>2,3</sup> 柯毓才<sup>2</sup> 胡友良<sup>2\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 西安交通大学环境与化学工程学院 高聚合物复合材料研究所 西安 710049)

(<sup>2</sup> 中国科学院化学研究所 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100080)

(<sup>3</sup> 中国科学院研究生院 北京 100039)

**摘要** 合成了后过渡金属铁(2-Me-3-ClPh)<sub>2</sub>PBIME<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub>低聚催化剂,并与亚乙基桥茂金属共聚催化剂 rac-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 共用,用 MAO(1.4 mol/L 甲苯溶液)作为助催化剂,原位共聚合成线性低密度聚乙烯(LLDPE)。结果发现,这种后过渡铁催化剂具有很高的低聚催化活性[1.0 × 10<sup>7</sup> g oligomer/(mol Fe·h)],双功能催化体系的催化活性保持在 10<sup>6</sup> g PE/(mol Fe·h)以上; <sup>13</sup>C-NMR 分析表明,得到了线性低密度聚乙烯,当 Fe/Zr 比为 1/2 时,也没有出现 α-烯烃残留现象,说明这两种催化剂具有好的匹配性;随 Fe/Zr 比和反应温度的变化,聚合物的熔点、结晶度、熔点等均表现出很好的规律性。

**关键词** 原位共聚, 线性低密度聚乙烯(LLDPE), 后过渡金属催化剂

从分子结构角度来看,线性低密度聚乙烯(LLDPE)可以看作是以聚乙烯为骨架,在乙烯聚合过程中,由 α-烯烃共聚插入到增长的聚合链上而引入共聚单元侧链的线性聚乙烯。由于这种特殊结构,LLDPE 的密度接近低密度聚乙烯(LDPE),又具有高密度聚乙烯(HDPE)的线性特点,因此它综合了低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的许多优点,例如低温韧性、高模量、耐弯曲和耐应力开裂等力学性能。LLDPE 被广泛地应用于薄膜、管材等各个领域,市场需求量逐年增加,并在许多领域中逐渐替代了 LDPE<sup>[1]</sup>。

通常,LLDPE 是用过渡金属催化剂将乙烯与 α-烯烃共聚生成。传统的 Z-N 催化剂应用于乙烯与 α-烯烃共聚时,由于共单体的插入率比较低,因此很难得到性能优越的 LLDPE。而茂金属催化剂则可以很好地解决这一难题,α-烯烃能有效地插入聚合物的主链上,得到高插入率的 LLDPE。但是这种制备方法需要价格较高的高纯度 α-烯烃,而且生产流程也比较复杂。

20 世纪 80 年代中期,Beach 和 Kissin 最先报道原位共聚法(*in situ* copolymerization)制备 LLDPE,其基本原理就是用乙烯为唯一单体,在两

种催化剂的共同作用下,一种催化剂先将乙烯低聚成 α-烯烃,再在另一种共聚催化剂的作用下插入到聚合反应链中,从而直接得到 LLDPE<sup>[2,3]</sup>。此后,不同的催化体系被用来尝试制备 LLDPE<sup>[4-6]</sup>,但缺点是均采用几种助催化剂,而助催化剂之间的相互干扰导致催化剂的不稳定。Bazan、王航等<sup>[1,7,8]</sup>用茂金属和后过渡金属催化剂进行串联反应(Tandem)制备 LLDPE,采用甲基铝氧烷(MAO)为唯一助催化剂,因此不存在两种助催化剂之间的相互干扰。用这种方法制备的 LLDPE 可以通过调节催化剂的比例或实验条件来改变聚合物的支化度和其它性能,但缺点是低聚物分布较宽,其中高碳 α-烯烃不能参与共聚反应而残留在共聚物间,影响了生成的 LLDPE 的性能。因此,设计并合成一种新型的低聚催化剂,使共聚物不出现 α-烯烃残留现象,成了科研工作者研究的目标之一。

本文合成了一种后过渡金属铁低聚催化剂(2-Me-3-ClPh)<sub>2</sub>PBIME<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub>,具有很高的催化活性。将它与共聚催化剂 rac-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 组成原位共聚双功能催化体系,使用 MAO 为唯一的助催化剂,制备的 LLDPE 中没有发现残留的 α-烯烃。同时研究了 Fe/Zr 比和反应温度对聚合活性

\* 2003-12-05 收稿,2003-12-25 修稿;国家 863 计划(项目号 2002AA333050)、国家自然科学基金(基金号 20334030)和 SINOPEC 联合资助;

\*\* 通讯联系人

和聚合物结构的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

2,6-二乙酰基吡啶(自制);2-甲基-3-氯苯胺、rac-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>和 MAO(1.4 mol/L 甲苯溶液)分别从 Aldrich 公司、Strem 公司和 Albemarle 公司购买;四水合氯化亚铁,AR,北京双环化学试剂厂;乙烯为聚合级,购自燕山石化公司,上述几种原料均未经处理直接使用;甲苯,AR,北京化工厂,金属钠回流,蒸出后使用;二氯甲烷,AR,北京化工厂,五氧化二磷回流,蒸出后使用;四氢吡喃,AR,北京化工厂,金属钠回流,蒸出后使用;其它试剂均为市售试剂,用时未纯化处理。后过渡金属催化剂 (2-Me-3-ClPh)<sub>2</sub>PBIME<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub>, 本实验室合成。

### 1.2 后过渡金属催化剂的合成

**1.2.1 配体的合成** 将 2,6-二乙酰基吡啶(500 mg, 3.07 mmol)和 20 mL 二氯甲烷加入 100 mL 圆底二口烧瓶中,电磁搅拌下再准确加入 2-甲基-3-氯苯胺(0.75 mL, 6.14 mmol),滴加 3 滴冰醋酸(AR),升温至 50℃,保持回流 24 h,然后旋干大部分溶剂,得到桔黄色油状物,加入冷冻的无水甲醇 20 mL,在 0℃ 静置,有大量黄绿色晶体析出。过滤,用冷冻的无水甲醇反复洗涤,所得到的黄绿色晶体再经过真空干燥,即得配体。所得到的配体<sup>1</sup>H-NMR 如图 1 所示。

实测值 C 66.93, H 5.12, Cl 16.99, N 10.10。

### 1.2.2 (2-Me-3-ClPh)<sub>2</sub>PBIME<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub> 催化剂的合成

将配体(150 mg, 0.380 mmol)和过量的四水合氯化亚铁(85 mg, 0.428 mmol)加入两口 Schlenk 瓶中,用氩气真空抽排 3 次,在电磁搅拌下加入 10 mL 四氢吡喃,体系保持氩气正压,溶液颜色迅速由黄色变成绿色再到蓝色。反应 1 h 后,停止搅拌、静置 10 min,大量蓝色粉末沉降下来。在氩气保护下过滤,用无水乙醚反复洗涤 4 次,再经过真空干燥,得到蓝色粉末。质谱 MALDI-TOF,  $m/z = 499.9 [M^+ - Cl]$ 。元素分析(%),理论值 C 51.43, H 3.94, Cl 26.40, N 7.82, Fe 10.40; 实测值 C 51.95, H 4.37, Cl 26.01, N 7.46, Fe 10.21。

### 1.3 低聚反应研究

将装有磁力搅拌子且干燥的 250 mL 三口烧瓶趁热抽真空、氩气置换数次后充入乙烯,加入 50 mL 甲苯,然后按顺序加入 MAO 搅拌 2 min,再加入低聚催化剂开始聚合反应,聚合反应 30 min 后,加入质量分数为 10% 的酸化乙醇终止反应。

### 1.4 常压原位共聚制备 LLDPE

将装有磁力搅拌子且干燥的 250 mL 三口烧瓶趁热抽真空、氩气置换数次后充入乙烯,加入 100 mL 甲苯,然后按顺序加入 MAO 搅拌 2 min,再同时加入低聚和共聚催化剂开始聚合反应,聚合反应 30 min 后,加入质量分数为 10% 的酸化乙醇终止反应,所得聚合物用乙醇反复洗涤,然后在 60℃ 下真空干燥。

### 1.5 测试方法

配体表征用<sup>1</sup>H-NMR(Bruker DMX 300 MHz)测得,氘代氯仿做溶剂;质谱 MALDI-TOF(Bruker BIFLEX III),氯仿为溶剂;元素分析(Thermo Quest Flash EA 1112),Cl 元素由 Hg 液滴定法测得;高聚合物的支化度用<sup>13</sup>C-NMR(Bruker DMX 400MHz)在 120℃ 和 75 MHz 下测得,氘代邻二氯苯为溶剂;测定聚合物的熔点和结晶度用 DSC 7A(Perkin-Elmer Co.),升温速率为 10 K/min,扫描范围从 50℃ 到 160℃;聚合物的密度用密度梯度法在 (25 ± 0.1)℃ 下测得,梯度液为四氯化碳和正庚烷的混合溶剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合反应吸收曲线

图 2 中给出了后过渡金属 Fe 催化低聚(曲线 a)、亚乙基桥茂金属催化均聚(曲线 b)以及两种

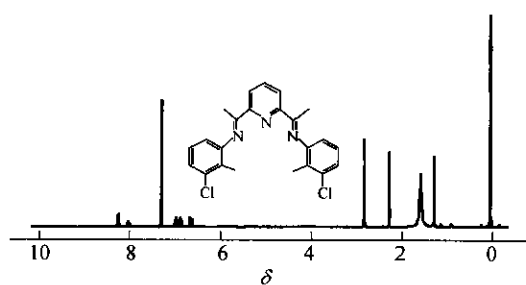


Fig. 1 The <sup>1</sup>H-NMR of the (2-Me-3-ClPh)<sub>2</sub>PBIME<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub> ligand

从图中可知, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 2.26 (s, Aryl-*p*-CH<sub>3</sub>, 6H), 2.80 (s, N=C-CH<sub>3</sub>, 6H), 6.61 ~ 6.64 (d, Aryl), 6.84 ~ 6.86 (d, Aryl), 6.94 ~ 6.99 (t, Aryl), 7.98 ~ 8.04 (t, Py-*p*-H, 1H), 8.22 ~ 8.25 (d, Py-*m*-H, 2H)。

质谱 MALDI-TOF,  $m/z = 410.2$ 。元素分析(%),理论值 C 67.32, H 5.16, Cl 17.28, N 10.24;

催化剂配合进行原位共聚(曲线 c)在 60℃下, 乙烯聚合反应吸收曲线. 从图中可以看出, 亚乙基桥茂金属催化剂的初始活性低, 但活性平稳; 而后过渡金属 Fe 催化剂在反应初期催化剂活性迅速达到最大值  $10^8$  g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/(mol Fe·h), 随反应时间的延长, 催化剂活性降低很快, 持续时间短, 吸收曲线是典型的衰减型. 将这两种催化剂共用原位聚合制备 LLDPE, 吸收曲线亦为典型的衰减型, 且具有较高的初始活性. 同时, 从表 1 的聚合活性数据也可以看出, 低聚催化剂的活性明显比共聚催化剂的高, 但相差仍然在一个数量级内, 能够很好的共

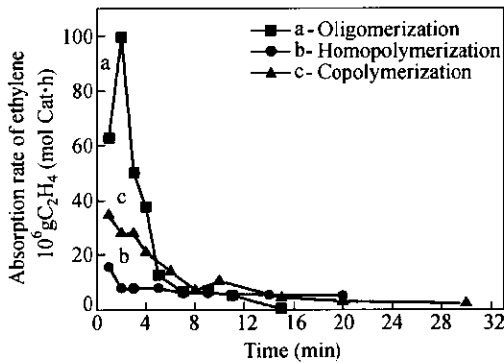


Fig. 2 The absorption curves of ethylene homopolymerization with Zr catalyst, oligomerization with Fe catalyst and the *in situ* copolymerization with the ratio of Fe/Zr = 1/8

聚得到 LLDPE; 相反, 如果低聚催化剂的活性相对很高或者很低, 如在一个数量级以上, 这需要调节低聚和共聚催化剂的比例制备 LLDPE, 否则会得不到聚合物或者得到几乎没有支链的聚合物<sup>[1,9]</sup>.

## 2.2 催化剂体系聚合结果

表 1 中给出了常压聚合反应实验结果. 从表中可以看出, 常压下亚乙基桥茂金属催化剂的活性在  $10^6$  数量级; 后过渡金属低聚催化剂活性则高达  $10^7$ ; 原位共聚的活性根据实验条件的不同, 介于  $10^6 \sim 10^7$  之间. 说明原位共聚反应中, 低聚催化剂和共聚催化剂的相互干扰小. 同时, 从聚合活性数据上来看, 体系均存在明显的共单体效应. 在 Fe/Zr = 1/8 条件下, 随着聚合体系中 MAO 含量的升高 (Run 3 ~ 6), 也就是随着 Al/(Fe + Zr) 值的增大, 聚合反应活性增大. 当 Al/(Fe + Zr) = 500 时, 聚合反应没有活性, 这是因为 MAO 起两方面的作用, 除杂质和与催化剂形成活性中心, MAO 含量低时, MAO 不足于使催化剂体系形成活性中心, 故反应没有活性; 当 Al/(Fe + Zr) 升高到 4000 时, 还没有出现文献[10]报道的由于  $\beta$ -H 转移和向 Al 转移导致催化剂活性下降很大的现象. 并且随着 Al/(Fe + Zr) 的变化, 熔点、结晶度和密度等变化不大.

Table 1 Result of LLDPE prepared by *in situ* copolymerization

Run	Fe* ( $\mu$ mol)	Zrb ( $\mu$ mol)	Fe/Zr (mol/mol)	Al/ (Fe + Zr)	T ( $^{\circ}$ C)	Time (min)	A <sup>c</sup>	X <sup>d</sup> (%)	d <sup>e</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>m</sub> ( $^{\circ}$ C)
1	0	0.3	0	1500	60	30	6.40	65.0	0.9538	132.6
2	0.25	0	-	1500	60	30	10.0	-	-	-
3	0.05	0.4	1/8	500	60	30	-	-	-	-
4	0.05	0.4	1/8	1000	60	30	5.56	55.2	0.9422	125.2
5	0.05	0.4	1/8	1500	60	30	7.62	50.2	0.9430	126.3
6	0.05	0.4	1/8	4000	60	30	34.7	57.2	0.9418	125.6
7	0.05	0.4	1/8	1500	25	30	5.62	43.9	0.9348	92.5
8	0.05	0.4	1/8	1500	50	10*	27.1	44.1	0.9323	116.1
5	0.05	0.4	1/8	1500	60	30	7.62	50.2	0.9430	126.3
9	0.05	0.4	1/8	1500	70	30	9.24	45.0	0.9418	124.2
5	0.05	0.4	1/8	1500	60	30	7.62	50.2	0.9430	126.3
10	0.1	0.4	1/4	1500	60	30	15.8	43.9	0.9299	115.0
11	0.2	0.4	1/2	1500	60	30	11.8	42.4	0.9284	109.2
12	0.8	0.4	2/1	1500	60	30	3.83	49.9	0.9446	98.9

Reaction conditions: Pressure 0.1 MPa; toluene 100 mL; Cocatalyst: MAO (1.4 mol/L in toluene); \*Fe catalyst: (2-Me-3-ClPh)<sub>2</sub>PBIME<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub>; <sup>b</sup> *rac*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>; <sup>c</sup> Activity:  $10^6$  gPE/[mol (Fe + Zr)·h]; <sup>d</sup> Degree of crystallization; <sup>e</sup> Density

\* The reaction was ended after 10 min because of the stirring problem due to the high catalytic activity of iron catalyst. The copolymerization activity calculated accordingly is difficult to compare with others.

当 Al/(Fe + Zr) 不变时, 在 50℃下, 反应 10 min 后, 经过重复实验发现产生的聚合物使得磁子搅

拌不能正常进行. 这可能是, 后过渡金属催化剂在 50℃下具有很高的活性, 产生足够多的  $\alpha$ -烯烃,

在亚乙基桥茂金属催化剂的作用下,迅速与乙烯共聚产生大量的聚合物使得反应体系粘度变大所致.25℃时,亚乙基桥茂金属催化剂活性较低,反应得到很多为低聚物,进行共聚使高聚物支化度变高,结晶度、密度和熔点较低;60~70℃时,反应的活性和聚合物形态都比较好,但如果温度过高,会使得后过渡金属催化剂失活,也不利于 LLDPE 的制备.所以,选择一个合适的反应温度,是此催化剂共用体系需要解决的一个重要的问题.并且随着温度的升高,熔点、结晶度和密度等均呈现基本上升的趋势.

当 Al/(Fe + Zr) 不变,反应温度为 60℃ 时,当 Fe/Zr 比较低时 (< 1),随着 Fe/Zr 比的增大,聚合活性升高;但当 Fe/Zr 很高时,活性降低,这是因为随着低聚催化剂浓度的增大,产生大量低聚物,这将导致聚合活性的大大降低,与文献[5]报道一致.随着 Fe/Zr 比的升高,也就是支化度的增加,聚合物的熔点、结晶度和密度等呈现下降的趋势.

### 2.3 <sup>13</sup>C-NMR 表征 LLDPE 支化度

图 3 中给出了 Fe/Zr = 1/2 条件下 <sup>13</sup>C-NMR 谱图以及各个峰的归属.根据文献[11],1B<sub>2</sub>、2B<sub>2</sub>、αB<sub>2</sub>、brB<sub>2</sub> 分别由 δ = 11.18、26.82、34.17、39.81 信号确定;1B<sub>4</sub>、2B<sub>4</sub>、3B<sub>4</sub>、4B<sub>4</sub>、αB<sub>4</sub>、brB<sub>4</sub> 可以通过 δ = 14.00、23.36、29.32、34.25、34.66、38.31 峰确认;δ = 27.37 为 βB<sub>2</sub>、βB<sub>4</sub>、βB<sub>n</sub>、(n-1)B<sub>n</sub> 等较长侧链的信号;δ = 30.50 为 γB<sub>2</sub>、γB<sub>4</sub>、γB<sub>n</sub>、(n-2)B<sub>n</sub> 等较长侧链的信号;1B<sub>n</sub>、2B<sub>n</sub>、3B<sub>n</sub>、nB<sub>n</sub> 分别由 22.83、29.57、32.18、34.66 信号确定,试验数据表明得到了支化聚乙烯,支化度为 14.1/1000C.通常情况下,Fe/Zr 比为 1/8 或者 1/4 时,低聚催化剂就比较容易产生 α-烯烃残留现象<sup>[12]</sup>.但现在 29.29、29.42 处并没有未反应 α-烯烃的信号,说明使用新的低聚催化剂 (2-Me-3-ClPh)<sub>2</sub>-PBIME<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub> 时,即使在 Fe/Zr 比达到 1/2 的情况下,得到的低聚物能够绝大部分共聚到碳主链上,剩余的低聚物量很少,<sup>13</sup>C-NMR 没有明显的响应.

### 2.5 聚合物的热性能

图 4 给出了不同 Fe/Zr 比,聚合物 DSC 的变化情况.DSC 分析结果表明不同的 Fe/Zr 得到的聚合物的热性能不同.随 Fe/Zr 比的增大,聚合物的熔化温度及热焓值均呈下降的趋势,熔化峰变宽.这是由于随着低聚催化剂的增多,共聚的共单体单元越多,LLDPE 的支化度变大.支化度存在分布,晶片的

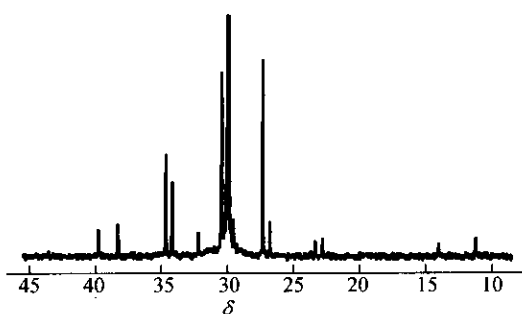


Fig. 3 The <sup>13</sup>C-NMR of LLDPE prepared by *in situ* polymerization when Fe/Zr is 1/2

厚度由支化点间链段长度所决定.支化点间长链段形成较厚的晶片,其熔点较高;支化点间短链段形成的晶片由于侧链的存在,限制了晶体的生长,导致晶片很小且熔点较低.支化度越高,小晶片越多,熔点就降低,Fe/Zr 比从 0 提高到 2/1,熔点从 132.5℃降低到 98.9℃.密度与聚合物的结晶情况相关,所以与结晶的变化趋势是一致的.从图 4 中还可以看出,由于支化点存在较宽分布,支化点间的链段长度也存在分布,因此,随着 Fe/Zr 比的增大,峰形逐渐变宽甚至可能形成双峰现象.

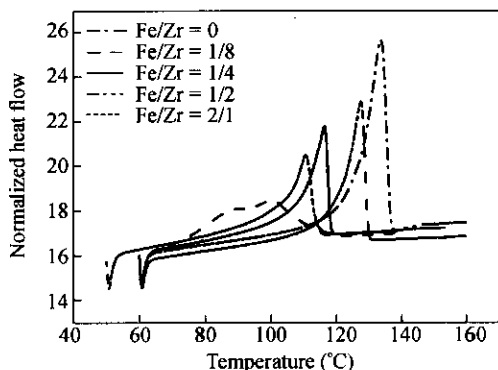


Fig. 4 DSC curves of LLDPE samples prepared by *in situ* copolymerization with the different ratios of Fe/Zr

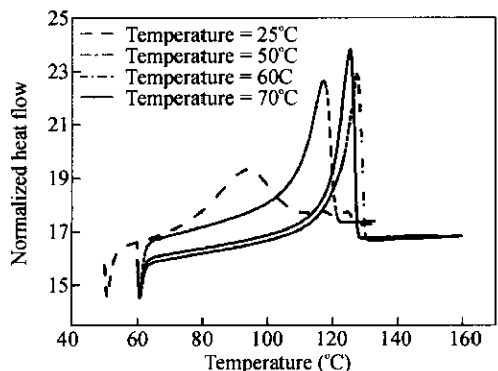


Fig. 5 DSC curves of LLDPE samples prepared by *in situ* copolymerization at different temperatures

图 5 给出了聚合物 DSC 随聚合温度的变化情况. 结合表 1 和图 5 中的数据表明, 温度的变化对聚合物的热性能影响较大. 随反应温度的降低, 聚合物熔点总体上呈下降趋势. 到 25℃ 时, 由于此时茂金属的催化活性下降很多, 反应更多地表现出低聚催化剂地反应活性, 接枝到主链上的支链多, 分别在 92.5℃ 和 122℃ 附近出现两个峰; 60~70℃ 时, 两种催化剂活性搭配好, 同时熔点、密

度等值接近.

综上所述, 采用  $rac-C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$  和  $(2-Me-3-ClPh)_2PBIME_2FeCl_2$  组成的双功能催化剂体系进行乙烯原位共聚反应, 成功制备了一系列结构不同的 LLDPE. 通过调节 Fe/Zr 的比例及反应温度, 可得到密度、熔点、结晶度等不同的线性低密度聚乙烯.  $^{13}C-NMR$  结果表明, 得到了线性支化聚乙烯; 并且没有出现未反应  $\alpha$ -烯烃残留在聚合物中.

## REFERENCES

- 1 Wang H, Ma Z, Ke Y C, Hu Y L. *Polym Int*, 2003, 52: 1546 ~ 1552
- 2 Beach D L, Kission Y V. *J Polym Sci Polym Chem*, 1984, 22: 3027 ~ 3041
- 3 Kission Y V, Beach D L. *J Polym Sci Polym Chem*, 1986, 24: 1069 ~ 1084
- 4 Liu Z Y (柳忠阳), Yang L (杨玲), Tan Z J (谭志俊). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001(4): 471 ~ 475
- 5 Barnhart R W, Bazan G C. *J Am Chem Sci*, 1998, 120: 1082 ~ 1083
- 6 Liu Z Y, Xu D M, Guo C Y. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(24): 2051 ~ 2054
- 7 Komon Z J A, Bazan G C. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 467 ~ 478
- 8 Quijada R, Rojas R R, Bazan G C. *Macromolecules*, 2001, 34: 2411 ~ 2417
- 9 Jiang T (姜涛), Yan W D (阎卫东), Wang H (王航), Liu B B (刘彬彬), Xu W Q (徐文清), Ma J J (马建江), Hu Y L (胡友良). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2002, (3): 293 ~ 295
- 10 Britovsek G J P, Mastroianni S, Solan G A. *Chem Eur J*, 2000, 6(12): 2221 ~ 2231
- 11 Galland G B, Quijada R, Rojas R. *Macromolecules*, 2002, 35: 339 ~ 345
- 12 Zhang Z C (张志成), Wang R Y (王如义), Ke Y C (柯毓才), Zheng Y S (郑元锁), Guo C Y (郭存悦), Cui N N (崔楠楠), Hu Y L (胡友良). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (5): 713 ~ 718

## LLDPE PREPARATION BY *in situ* COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE USING METALLOCENE/ $(2-Me-3-ClPh)_2PBIME_2FeCl_2/MAO$ TANDEM CATALYZERS

WANG Rui<sup>1</sup>, ZHENG Yuansuo<sup>1</sup>, CUI Nannan<sup>2,3</sup>, ZHANG Zhicheng<sup>2,3</sup>, KE Yucui<sup>2</sup>, HU Youliang<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> Institute of Polymer Composite, Environmental and Chemical Engineering School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

<sup>(2)</sup> Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

<sup>(3)</sup> Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

**Abstract** A novel late transitional metal catalyst- $(2-Me-3-ClPh)_2PBIME_2FeCl_2$ —has been synthesized having a high oligomerization activity up to  $1.0 \times 10^7$  g oligomer/(mol Fe · h). Using this oligomerization catalyst and metallocene catalyst— $rac-C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$ —as a dual functional catalyst system, MAO as the only cocatalyst, Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) has been prepared by *in situ* copolymerization of ethylene having a high activity [ $> 10^6$  g PE/(mol cat · h)].  $^{13}C-NMR$  shows that the LLDPE is obtained. In addition, the presence of unreacted  $\alpha$ -olefin was not detected since there is no evident resonance signal at 29.29 and 29.42, which proves that this dual functional catalyst system has a good match during *in situ* copolymerization. With increasing the Fe/Zr ratio, the densities of polymers and the melting points of polymers obtained from DSC are in a descending trend. Meanwhile, the similar phenomenon is also found when the reaction temperature decreases.

**Key words** *in situ* Copolymerization, Linear low density polyethylene, Late transitional metal catalyst