

MgCl₂/AlEt_n(OEt)_{3-n} 负载单茂钛催化剂催化乙烯聚合研究*

刘 丹 祝方明** 林尚安**

(中山大学化学与工程学院高分子研究所 广州 510275)

摘 要 以 MgCl₂/AlEt_n(OEt)_{3-n} 为载体,分别负载五甲基茂基三氯化钛(Cp*TiCl₃)和五甲基茂基三苄氧基钛(Cp*Ti(OBz)₃),得到两种负载催化剂,在较廉价的 AlEt₃Cl 为助催化剂常压下可以高效地催化乙烯聚合.报道了载体的制备、聚合条件(不同的烷基铝助催化剂、聚合温度、铝钛摩尔比)对催化剂的聚合行为以及聚合物结构的影响.研究表明,两种负载催化体系对乙烯聚合具有较高的催化活性,可达 10⁵ g PE/(mol Ti·h)数量级,所得聚乙烯的黏均分子量在 10⁵ 以上.经过¹³C-NMR 和 DSC 分析,两种负载催化剂得到的均为线型聚乙烯.与均相催化剂相比,负载后的单茂钛催化体系的聚合反应动力学表现高效而平稳.这表明载体的微孔结构使活性中心得到了有效的分散,有效地提高了催化剂的活性,同时载体的受限空间有效抑制了聚乙烯增长链的 β-H 消除反应.

关键词 单茂钛催化剂,载体催化剂,聚乙烯,配位聚合

近年来,在烯烃聚合领域中,单茂类金属化合物已经越来越受到人们的广泛关注.尤其是单茂钛/甲基铝氧烷(MAO)催化体系由于其活性中心具有宽松的配位、插入聚合环境,能够催化乙烯均聚合得到支化聚乙烯^[1,2].然而,均相单茂钛催化剂也存在一些不足,如催化剂的活性中心容易发生副反应而失活,并且通常需要加入大量的 MAO 或者多氟硼化合物作为助催化剂,提高了生产成本,使得催化剂的应用受到一定的限制.同时烯烃聚合是在均相中进行的,所制备的聚合物形态不好,无法在淤浆法或者气相法这些现有的聚合工艺上广泛应用.

为了克服以上缺点,人们试图将单茂钛催化剂负载到无机载体或者有机聚合物上. SiO₂、MgCl₂、Al₂O₃、有机聚合物等都可以用来负载单茂钛催化剂^[3-8]. Kang 等^[3]论述了将茂基三氯化钛(CpTiCl₃)负载于 MgCl₂ 载体上制得的催化剂的聚合性能,该催化剂与普通烷基铝助催化剂配合使用可以制备聚乙烯,且具有较高的聚合活性. Chadwick^[8]将催化剂负载于 MgCl₂/AlEt_n(OEt)_{3-n} 上,以三异丁基铝为助催化剂,可以高效催化乙烯聚合.目前,国内外在单茂钛催化剂负载化研究方面需要进一步完善.

我们会用均相单茂钛催化剂(以 MAO 作助催化剂)催化乙烯聚合可以得到支化聚乙烯^[2]. 本文将两种单茂钛催化剂(Cp*TiCl₃, Cp*Ti(OBz)₃)负载在 MgCl₂/AlEt_n(OEt)_{3-n} 载体后制得负载型催化剂,以烷基铝为助催化剂,调节聚合温度、铝钛摩尔比,考察负载催化剂的聚合行为以及聚合物结构.

1 实验部分

1.1 主要试剂与原料

甲苯、乙醇、正己烷、正庚烷,分析纯,广州化学试剂厂,使用前严格除水蒸出;三乙胺,分析纯,天津试剂厂,使用前蒸出;MgCl₂,工业级;乙烯为聚合级;三乙基铝 AlEt₃、三异丁基铝 Al(*i*-Bu)₃ 和 AlEt₂Cl 均为工业级,使用前配成 30% 庚烷溶液直接使用;MAO 用 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 部分水解三甲基铝(AlMe₃)自制得到 $n_{H_2O}/n_{Al} = 1.8$. Cp*TiCl₃ 制备方法参照文献[9].

负载催化剂中的金属 Al、Mg、Ti 含量采用美国 TJA 公司的等离子发射光谱仪 IRIS Advantage (HR) spectrometer 测定.负载催化剂的微观形态采用 JSM-6330F 扫描电子显微镜(SEM)观察.载体和负载催化剂的 X 射线粉末衍射(XRD)于室温

* 2008-02-03 收稿,2008-03-20 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20734004)重点资助项目和广东省自然科学基金(基金号 039184)团队资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ceszf@mail.sysu.edu.cn

下,在 Bruker D8 X 射线衍射仪上测得, $\text{CuK}\alpha$ 射线,测试电压为 40 kV,测试电流为 40 mA,扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$. 在氮气保护下,将待测样品填充到样品夹中,压实后在其表面覆盖一层火棉胶膜,以避免同空气接触. 单茂钛负载催化剂的比表面积和孔容、孔分布表征在美国麦克公司的 ASAP 2010 微孔分析仪上测定,采用 BJH 法测定载体的孔容和孔分布.

^{13}C -NMR 表征采用美国 Varian 公司 INOVA500NB 型核磁共振谱仪, 120°C 测试,聚合物用氘代邻二氯苯/邻二氯苯混合溶剂溶解. 示差扫描量热(DSC)分析采用 Perkin-Elmer 公司 MDSC TA-2910 差热扫描仪测定, N_2 气氛,以 20 K/min 升温速率升温至 160°C ,恒温 3 min,以 10 K/min 降温至 30°C ,再以 10 K/min 升温至 160°C ,记录二次升温曲线. 用黏度法测定聚乙烯产物的分子量,十氢蔡作溶剂,用乌氏黏度计在 135°C 下测定其特性黏度 $[\eta]$,按公式 $[\eta] = 6.2 \times 10^{-4} M_v^{0.7}$ 计算黏均分子量 $M_v^{[\eta]}$.

1.2 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ 的制备

参考文献[2],将 0.81 g (2.8 mmol) $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 装入干燥的、充满氮气的 250 mL 反应瓶中,加入 50 mL 干燥的苯,再在氮气保护下用滴液漏斗缓慢地滴加 50 mL 含有 0.86 g (8.5 mmol) 三乙胺和 0.91 g (8.5 mmol) 苯甲醇的干燥的苯溶液, 30°C 下反应 24 h,过滤,减压蒸发除去溶剂,再用干燥的正己烷萃取,静置 4 h 后,将上层溶液转移到干燥的容器中,然后 60°C 下减压蒸发除去溶剂和挥发物,得到橙红色油状物,即为 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$,产率为 64%.

1.3 负载单茂钛催化剂的制备

1.3.1 $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 载体的制备步骤

参照文献[8, 11],在带有磁力搅拌、冷凝装置的 250 mL 三颈瓶中,在氮气保护下室温依次加入无水 MgCl_2 约 10 g,一定量的无水乙醇[乙醇/ MgCl_2 (摩尔比) = 3],逐步升温使 MgCl_2 溶解形成均匀透明的溶液. 加入一定量的正庚烷使 MgCl_2 乙醇络合物溶液充分分散乳化,然后真空下抽干正庚烷及多余的乙醇,得到白色粉末状的 MgCl_2 乙醇络合物,密封保存.

在氮气保护下,将 5 g 制得 MgCl_2 乙醇络合物加入到 250 mL 玻璃反应瓶中,加入 20 mL 正庚烷,搅拌成浆液,在 0°C 下,缓慢加入 15 mL AlEt_3

正庚烷溶液(浓度为 0.3 g/mL),缓慢升至室温,反应 24 h,然后过滤出液体,固体用正庚烷洗涤 3 次,抽干正庚烷,得到流动性的改性 MgCl_2 粉末. 所得载体 $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 中金属元素组成 ICP 分析为 Mg 10.82%, Al 4.83%.

1.3.2 氯化镁载体负载单茂钛催化剂的制备

将单茂钛配合物甲苯溶液加入到装有一定量上述 $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 载体的反应瓶中,在 50°C 下反应 4 h,静置,滤出液体,固体用甲苯洗涤 3 次,抽干甲苯,至得到流动性的负载单茂钛催化剂粉末,氮气保护下密封保存. 金属元素组成经 ICP 分析为 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ - $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ Mg 12.70%, Al 5.83%, Ti 0.15%; $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ - $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ Mg 12.33%, Al 6.16%, Ti 0.11%.

1.4 乙烯催化聚合

将干燥好的带有磁搅拌子和气体导管的反应瓶抽真空排除空气后,用干燥的氮气置换两次. 抽真空,通入乙烯. 依次加入一定量的甲苯、烷基铝(或 MAO)、负载催化剂(或均相催化剂溶液),使聚合在设定温度下开始反应,通过控制阀门调节乙烯气体的流量使整个反应在恒定的压力下进行(通常 $P_{\text{ethylene}} = 0.05 \text{ MPa}$). 聚合过程中每隔一定时间记录乙烯的消耗量. 聚合 1 h 后,用酸化乙醇溶液终止反应. 聚合产物用乙醇充分浸泡、洗涤,烘干至恒重,并计算催化剂活性.

2 结果和讨论

2.1 负载催化剂的表征

无水 MgCl_2 由于是块状固体,不能直接作为载体使用. 研究表明,无水 MgCl_2 溶解于给电子体溶剂中,如醇、酯和醚等化合物中,形成络合物. 通过控制 MgCl_2 再析出条件,可以得到形态良好、多孔的高效活性载体. 本文将无水 MgCl_2 先溶解在无水乙醇(EtOH)中,控制合适的条件在正庚烷中析出得到 MgCl_2 乙醇络合物;粉末状的 MgCl_2 乙醇络合物经 AlEt_3 改性后得到载体 $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$. 其中烷基铝化合物 $\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 及两种单茂钛催化剂均可能通过数种配位形式存在于 MgCl_2 的表面,图 1 为 4 种参考性配位形式(1)~(4)的示例.

图 2 为 MgCl_2 乙醇络合物、 $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 载体、 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 负载催化剂的 X 射线衍

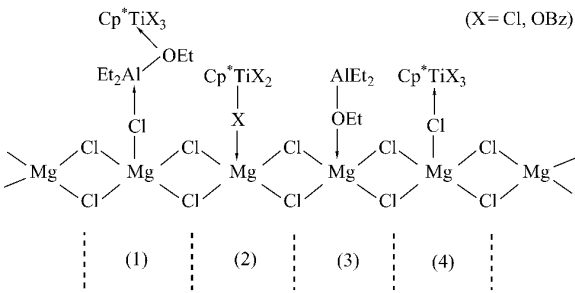


图 1 Proposed schemes for the immobilization of $\text{Cp}^* \text{TiX}_3$ on the surface of $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ support
The entire coordination sphere of Mg^{2+} is not shown.

射(XRD)图.与氯化镁乙醇络合物相比, $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 载体在 $2\theta < 10^\circ$ 处的衍射峰完全消失,说明经过 AlEt_3 改性后,氯化镁乙醇络合物的晶体结构受到一定程度的破坏,这更有利于催化剂的负载. $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 载体和 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 负载催化剂的XRD图基本相似,说明主催化剂的负载过程不会对载体的晶体结构有所破坏.

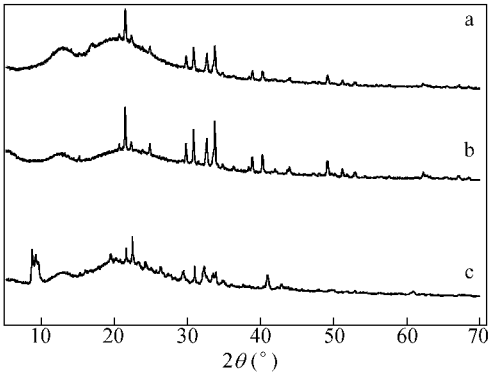


图 2 XRD patterns of $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ adduct (a), $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ support (b), $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ supported catalyst (c)

用扫描电镜观察负载后的催化剂颗粒的微观形态,如图 3 所示.由图可见,负载后催化剂颗粒大小为 $40 \sim 50 \mu\text{m}$,基本呈类球形,表面比较粗糙,存在很多孔和凹槽.用微孔分析仪测定单茂钛负载催化剂的比表面积为 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔容为 0.034 mL/g ,孔径分布主要在 2.6 nm 左右.这种 $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 载体的微观结构对催化剂负载、催化乙烯聚合行为和聚合产物结构有重要影响.

2.2 载体催化剂催化乙烯聚合

两种负载催化剂 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 和 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$,用于常压乙烯聚合时,不同的烷基铝助催化剂、聚合

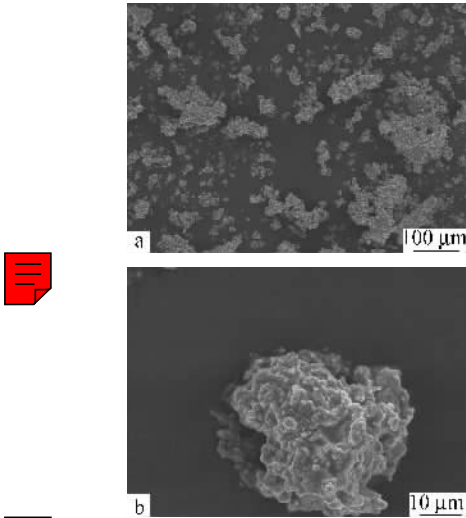


图 3 SEM images of $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ supported catalyst magnification $160\times$ (a), and the same support, magnification $1500\times$ (b)

温度、铝钛摩尔比对催化活性和产物的影响结果见表 1.

不同的烷基铝助催化剂对负载催化剂的催化活性有直接影响.表 1 的结果表明, AlEt_2Cl 作助催化剂时催化活性最高,用 AlEt_3 时比较低,而采用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 时几乎无催化活性.这可能与不同烷基铝本身的结构及其路易斯酸性的性质有关.值得注意的是 MAO 分子是体积较大且结构为具有一定刚性的三维笼状结构,其直径至少大于 $2 \text{ nm}^{[12]}$,难以进入负载催化剂中比表面积大、尺寸小(小于 3.0 nm)的孔洞激活单茂钛催化剂进行乙烯聚合;因此,MAO 做助催化剂时催化活性比较低.

聚合温度和 Al/Ti 摩尔比对乙烯聚合催化活性都有很大的影响.在相同聚合条件下, Al/Ti 摩尔比为 250 时, $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 负载催化剂与均相催化剂 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{MAO}$ 体系相比,前者聚合活性增加,主要原因是由于负载催化剂采用的 $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 载体具有多孔结构,催化剂活性中心在载体表面得到了均匀分散,在乙烯聚合过程中,有效的降低或避免了双分子失活反应,也防止了活性中心团聚和被包埋^[13].

对于两种负载催化体系来说,催化活性随温度的升高而升高,但达到一定温度后反而下降.用 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 催化剂体系时,聚合温度 50°C 的催化活性达到 $1.03 \times 10^5 \text{ g PE}/(\text{mol Ti}\cdot\text{h})$,聚合温度 70°C 的催化活性最大,为 $4.30 \times$

Table 1 Results of ethylene polymerizations using Cp* TiCl₃ or Cp* Ti(OBz)₃ supported on MgCl₂/AlEt_n(OEt)_{3-n}^a

Run	Catalysts	Cocatalysts	T(°C)	n _{Al} /n _{Ti}	Activity (10 ⁵ g PE/(molTi·h))	M _v ^b × 10 ⁻⁵	T _m ^c (°C)
1	Cp* TiCl ₃	MAO	70	250	0.52	2.1	129.2
2		AlEt ₂ Cl	70	250	trace	n. d.	n. d.
3		AlEt ₂ Cl	50	250	1.03	6.5	135.1
4		AlEt ₂ Cl	60	250	2.00	5.4	135.1
5		AlEt ₂ Cl	70	250	4.30	5.2	135.1
6	Cp* TiCl ₃ -MgCl ₂ / AlEt _n (OEt) _{3-n}	AlEt ₂ Cl	80	250	3.29	4.8	134.9
7		AlEt ₂ Cl	70	150	2.70	5.7	135.4
8		AlEt ₂ Cl	70	350	2.40	4.3	135.3
9		AlEt ₃	70	250	0.76	n. d.	n. d.
10		Al(<i>i</i> -Bu) ₃	70	250	trace	n. d.	n. d.
11		MAO	70	250	0.03	n. d.	n. d.
12		AlEt ₂ Cl	50	250	0.88	3.2	135.1
13		AlEt ₂ Cl	60	250	2.66	2.8	135.3
14		AlEt ₂ Cl	70	250	0.45	2.7	135.0
15		AlEt ₂ Cl	80	250	0.26	1.9	134.0
16		AlEt ₂ Cl	60	350	3.77	2.5	135.0
17		AlEt ₂ Cl	60	450	2.07	2.2	135.1

^a Polymerization conditions : [Cp* TiCl₃] = 2.5 × 10⁻⁴ mol/L, [Cp* Ti(OBz)₃] = 2.5 × 10⁻⁴ mol/L, toluene, ethylene pressure = 0.05 MPa, polymerization time = 1 h ;^b Determined by intrinsic viscosity measurements ;^c Determined by DSC

10⁵ g PE/(mol Ti·h) 继续升高温度,催化活性下降.高温失活的原因有二,一是活性中心在高温下缓慢分解,形成非活性中心;二是温度升高易发生β-H消除反应形成茂金属-氢加合物,活性中心再活化的速度较慢^[14].且温度过高会使链转移和链终止速度加快,同时活性中心失活和乙烯的溶解度降低,因此生成聚乙烯的催化活性都降低.

助催化剂 AlEt₂Cl 在负载催化剂体系中的作用是使茂金属配合物烷基化,形成稳定的活性中心,另外还能清除体系的杂质.随着 Al(AlEt₂Cl)/Ti 摩尔比的增加,负载催化剂 Cp* TiCl₃-MgCl₂/AlEt_n(OEt)_{3-n} 和 Cp* Ti(OBz)₃-MgCl₂/AlEt_n(OEt)_{3-n} 的催化活性先增加后降低,对两种负载催化剂而言,最佳的 Al(AlEt₂Cl)/Ti 摩尔比为分别为 250 和 350.当 AlEt₂Cl 的加入量较低时,考虑到 AlEt₂Cl 同时作为除杂剂,剩余的 AlEt₂Cl 可能难以满足配合物烷基化的要求,因此催化活性较低.然而,当 AlEt₂Cl 加入量过多时,过量的 AlEt₂Cl 会使部分钛的配合物过度还原使得活性降低.

聚合物分子量的大小是链增长反应与各种链转移反应竞争的结果,一般来说,随着聚合温度的升高,由于链转移活化能大于链增长活化能,链转移速率比链增长速率增加得快,从而导致聚合物分子量降低.由表 1 可见,随着聚合温度升高,两

种负载催化剂体系聚合产物的分子量都下降.两种负载催化剂产生的聚乙烯分子量不同,这可能与两种单茂钛的辅配体结构或两种单茂钛催化剂在 MgCl₂ 的表面的不同配位形式有关,这方面需要进一步的研究和论证.用 Cp* Ti(OBz)₃-MgCl₂/AlEt_n(OEt)_{3-n} 负载催化剂时,60℃ 得到的聚乙烯的分子量在 2.2 × 10⁵ ~ 2.8 × 10⁵ 之间,这是比较适合于通用聚乙烯产品的后加工(成型工艺)的.

2.3 乙烯聚合动力学研究

图 4 为 Cp* TiCl₃ 催化剂均相聚合和两种负载催化剂的乙烯消耗速率曲线.由图可见,Cp* TiCl₃ 均相催化剂聚合反应速度在短时间内达到最大反应速度,由于其初期的聚合速率最大,在聚合过程中,释放大量的热,导致了部分活性中心发生双分子失活、团聚和被聚合物严重包埋而失活.而负载后的两种单茂钛催化体系聚合反应动力学曲线平稳,不会出现急剧下降的现象,由于载体的存在稳定了活性中心,同时载体对活性中心的有效分散作用,防止了活性中心双分子失活.

2.4 聚合物的表征

DSC 测定两种负载催化剂所得聚乙烯的熔点都在 134 ~ 135℃ 左右,¹³C-NMR 谱图分析(图 5)只有 δ = 30 处存在单峰,表明所得的聚乙烯结构为

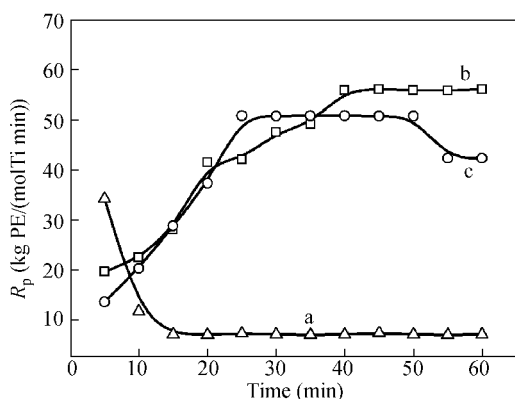


图 4 乙烯聚合的 kinetic profiles 用 (a) $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{MAO}$ 均相催化剂 (Run 1 在 Table 1), (b) $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_{3-n}$ 负载催化剂 (Run 5 在 Table 1) 和 (c) $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_{3-n}$ 负载催化剂 (Run 16 在 Table 1)

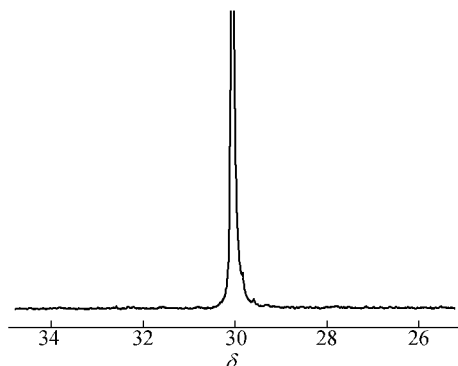


图 5 聚乙烯的 ^{13}C -NMR 谱 (Run 5 在 Table 1)

线型聚乙烯. 均相单茂钛催化剂催化乙烯均聚合能够合成支化聚乙烯, 是因为单茂钛活性中心具有宽松的配位、插入聚合环境, 可使聚乙烯增长链进行 β -H 消除反应所产生的碳原子数 ≥ 7 的大分子 α -烯烃能够和乙烯进行共聚合所致^[2]. 由于 MgCl_2 载体存在大量的微孔, 催化剂活性中心在载体表面得到了有效的分散, 均匀的分布在微孔内外, 载体的受限空间有效抑制了聚乙烯增长链 β -H 消除反应. 因此, 与均相催化剂相比, 得到的聚乙烯分子量较高 (Run 1 和 Run 5) 且为线型聚乙烯.

3 结论

(1) 负载催化体系 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 和 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3\text{-MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ 在 AlEt_2Cl 助催化剂作用下, 均具有较高的催化活性. 不同的烷基铝助催化剂对负载催化剂的催化活性有直接影响. (2) 对载体以及负载催化剂进行 WAXD、SEM 和微孔分析, 表明负载催化剂基本呈类球形, 表面比较粗糙, 存在大量的微孔. (3) ^{13}C -NMR 和 DSC 分析表明两种负载催化剂所得的聚乙烯结构均为线型聚乙烯. (4) 负载催化剂体系聚合反应动力学曲线平稳.

REFERENCES

- Pellecchia C, Pappalardo D, Gruter G J. *Macromolecules*, 1999, 32(13): 4491 ~ 4493
- Zhu F M, Huang Y, Yang Y J, Lin S A. *J Polym Sci Polym Chem*, 2000, 38(23): 4258 ~ 4263
- Kang K K, Oh J K, Jeong Y T, Shiono T, Ikeda T. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(6): 308 ~ 311
- Uusitalo A M, Pakkanen T T, Iskola E I. *J Mol Catal A Chem*, 2002, 177(2): 179 ~ 194
- Forte M M C, da Cunha F V, dos Santos J H Z. *J Mol Catal A Chem*, 2001, 175(1-2): 91 ~ 103
- Soga K, Uozumi T, Saito M, Shiono T. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195(5): 1503 ~ 1515
- Duchateau R, Cremer U, Harmsen R J, Mohamud S I, Abbenhuis H C L, van Santen R A, Meetsma A, Thiele S K H, van Tol M F H, Kranenburg M. *Organometallics*, 1999, 18(26): 5447 ~ 5459
- Severn J R, Chadwick J C. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205(15): 1987 ~ 1994
- Huang Q G, Chen L G, Lin S A, Wu Q, Zhu F M, Fu Z F, Yang W T. *Polymer*, 2006, 47: 767 ~ 773
- Suzuki Y, Inoue Y, Tanaka H, Fujita T. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 493 ~ 497
- Cho H S, Lee W Y. *J Mol Catal A Chem*, 2003, 191(2): 155 ~ 165
- Sano T, Doi K, Hagimoto H, Wang Z, Uozumi T, Soga K. *Chem Commun*, 1999: 733 ~ 734
- Chen S T, Guo C Y, Liu L, Xu H, Dong J X, Hu Y L. *Polymer*, 2005, 46: 11093 ~ 11098
- Chien J C W, Wang B P. *J Polym Sci Polym Chem*, 1990, 28: 15 ~ 38

ETHYLENE POLYMERIZATION OVER $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ SUPPORTED HALF-TITANOCENE CATALYSTS

LIU Dan, ZHU Fangming, LIN Shang'an

(Institute of Polymer Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Half-titanocene catalysts ($\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$, $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$) supported on $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ were used for ethylene polymerization with a cocatalyst of common inexpensive AlEt_2Cl . The polymerization conditions such as the cocatalyst, Al/Ti ratio and temperature had significant effects on catalytic activity and properties of the resultant polyethylene. Results showed that the two supported catalysts exhibited high activity in the presence of AlEt_2Cl with $10^5 \text{ g PE}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$ magnitude of order, and the viscometric molecular weight of the obtained polyethylene was higher than 10^5 . In addition, the prepared polyethylene was essentially linear polyethylene according to ^{13}C -NMR and DSC analyses. Compared with the corresponding homogeneous catalyst system, the kinetic curves of polymerization were quite steady during the reaction process. It is recommended that the surface morphology and the internal porous structure of the supported catalyst were beneficial for the dispersion of active species, resulting in the increase of the activity, and the active species anchored on confined space of $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ pores could inhibit the occurrence of β -H elimination reaction.

Keywords Half-titanocene catalysts, Supported catalysts, Polyethylene, Coordination polymerization