

胺基钪茂催化乙烯/1-辛烯无规共聚合的研究*

周家敏 盛京

(天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

摘要 在亚乙基双(茚基)二胺化茂钪($rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, 简称 1, Ind = 茚基, Me = 甲基)催化作用下, 对乙烯(E)与 1-辛烯(O)无规共聚合进行了研究. 作为比较, 利用异亚丙基(环戊二烯基)(1-茚基)二甲基锆茂催化体系($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})\text{ZrMe}_2$, 简称 2, Fluo = 茚基, Cp = 环戊二烯基)对乙烯/1-辛烯在相同共聚合条件下进行了共聚合. 结果表明, 在单体浓度比 $[\text{O}]/[\text{E}]$ 较小时共聚合速率随单体浓度比增加而增加, 进一步增加单体浓度比则导致共聚合速率降低. 催化体系 1/ $\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3)催化共聚合活性比 2/MAO 高得多. 共聚物中辛烯含量随反应单体 1-辛烯含量的增加而增加, 两单体竞聚率乘积($r_E \times r_O$)小于 1, 表明聚合物为无规共聚物. 相同共聚单体浓度比下 1/ $\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}/3$ 催化共聚物中辛烯含量比 2/MAO 共聚物中辛烯含量高, 表明前者具有更强的共聚合能力. 所得无规共聚物熔点温度、结晶度、本体粘度及密度随共聚物中辛烯含量的增加而显著降低. 辛烯含量较高时共聚物呈现明显无结晶行为. 差示扫描量热分析显示, 同乙烯均聚物相比, 共聚物具有较宽的熔融峰, 甚至出现双熔点. 同催化体系 2/MAO 相比, 1/ $\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}/3$ 催化共聚物具有更宽的密度变化范围, 从 0.965 到 0.840 g/cm³.

关键词 金属茂, 胺基金属茂, 共聚合, 乙烯, 1-辛烯, 聚烯烃

同传统的 Ziegler-Natta 催化剂相比, 茂金属催化共聚合烯烃具有共聚合能力强、共聚物组成均匀等优点^[1]. 在茂金属催化剂存在下乙烯与 1-辛烯共聚常具有无规共聚的特点, 共聚物分子量分布窄, 并且无须过量 1-辛烯单体即可得到高 1-辛烯含量的共聚物.

在甲基铝氧烷(MAO)助催化作用下, 桥链二胺基茂金属化合物^α $\text{Cp}_2\text{M}(\text{NR}_2)_2$ (M = 锆, 钪; R = 烷基)已被证实可直接用于烯烃的催化聚合, 并可产生极高等规度的聚丙烯^[2]. 将^α $\text{Cp}_2\text{M}(\text{NR}_2)_2$ 利用烷基铝就地烷基化, 然后利用铵盐(如 $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 等)或有机硼化物(如 $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3)等)进行活化引发聚合烯烃也被证实是一种有效的催化聚合烯烃的方法^[2]. 传统的二氯化茂合成采用金属氯化物与双环戊二烯或其衍生物的碱金属盐的反应来完成, 这一合成途径产率低且有用的外消旋体(rac)与内消旋体($meso$)分离困难. 如 HfCl_4 与 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{Li}_2$ 在四氢呋喃溶液中反应制得 $rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})\text{HfCl}_2$ 产率只有 11%^[3], 在高稀释度下于四氢呋喃溶液中 HfCl_4 与 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{Li}_2$ 缓慢混合制得 $rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})\text{HfCl}_2$ 产率也只有 37%^[4].

Jordan 等通过改变合成方法, 用金属胺化物

$\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ (M = 锆, 钪; Me = 甲基)与乙基桥二茚基($\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{H}_2$)配体反应, 可使旋光性物质产率大大提高^[5]. 如 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 与 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{H}_2$ 反应制得 $rac/meso = 16/1$ 钪茂, 分离纯化得到外消旋茂化合物 $rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$ (1)产量达到 85%^[5b]. 这一合成方法中外消旋体分离比之二氯化茂容易得多.

利用金属茂催化乙烯/1-辛烯共聚合有很多研究^[1], 但有关桥链二胺基茂催化共聚合乙烯/1-辛烯还没有报导. 本文研究了在 1/ $\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}/3$ 催化作用下, 不同共聚单体浓度比($[\text{O}]/[\text{E}]$, O 表 1-辛烯, E 表乙烯)对共聚合活性、共聚物结构及共聚物性能特征等的影响. 作为比较, 被称为共聚合能力最强的、具有间规立构催化聚合特征的异亚丙基(环戊二烯基)(1-茚基)二甲基锆茂催化体系($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Fluo})(\text{Cp})\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ (2/MAO)对乙烯/1-辛烯进行了共聚合. 两催化体系在相同聚合条件下进行, 对共聚合速率、单体竞聚率及共聚物微结构作了详细研究.

1 实验部分

1.1 材料

所有化学药品贮藏及操作均在高纯氩气保护

下进行. 甲苯、1-辛烯(Aldrich Chemical Company Inc.)使用前利用钠净化并蒸馏. 聚合级乙烯(Matheson Co.)通过 Fisher RIDOX 催化剂及分子筛(0.5nm/13X)净化. 氢化二异丁基铝($\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}$)(Aldrich Chemical Company Inc.)未经进一步纯化. 茂催化剂 1^[5b]、2^[6]及有机硼化合物 3^[7]根据文献报道合成.

1.2 共聚合

所有共聚合反应均在装有 80mL 甲苯的 250mL 球形玻璃反应器中进行, 反应介质利用磁性搅拌棒搅拌, 反应温度 70℃, 乙烯气体压力 $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1.32 \times 10^5 \text{ Pa}$ 标准大气压. 对于 1/Al(iBu)₂H/3 催化共聚合反应, 首先将 80mL 甲苯、预先规定浓度的 1-辛烯单体、37.5 μmol Al(iBu)₂H 及 0.75 μmol 催化剂 1(甲苯溶液)依顺序在手套箱中装入反应器, 然后抽空反应器中氩气并充入乙烯气体, 当温度稳定在 70℃ 后, 利用注射器将 0.61 μmol 有机硼化合物 3(甲苯溶液)注入反应器中引发反应. 对于 2/MAO 催化共聚合反应, 首先将 80mL 甲苯、预先规定浓度的 1-辛烯单体及 11.34 mmol MAO 依顺序在手套箱中装入反应器, 然后抽空反应器中氩气并充入乙烯气体, 当温度稳定在 70℃ 后, 利用注射器将 5.11 μmol 催化剂 2 注入反应器中引发反应. 聚合 20min 后, 在反应器中注入 150ml 含 5wt% 盐酸的甲醇溶液中止反应.

1.3 共聚合物表征

¹³C-NMR(Bruker WM-300)测试以四甲基硅作为内部标准, 将 50mg 共聚合物溶于 0.5mL 邻二氯苯中制得试样, 测试在 120℃ 下进行. 热分析实验利用差示扫描量热分析(DSC, Model-900)测定, 控制升温速度 10℃/min, 记录第二次扫描结果. 共聚合物密度采用美国标准密度测试方法, 以丙醇与纯水配制不同密度溶液建立密度液柱, 用标准密度球进行测量.

2 结果与讨论

2.1 1-辛烯浓度对乙烯单体消耗速率的影响

在乙烯与高烯烃共聚合中, 聚合速率及高烯烃参与共聚合的能力是最重要的两个因素. 一系列共聚合反应在不同单体浓度比([O]/[E])下进行并对乙烯单体消耗速率进行了在线测量. 图 1 和图 2 分别为两种催化体系催化共聚下乙烯单体消耗瞬时速率曲线. 图 1a 和图 2a 为相同条件下乙

烯均聚瞬时速率曲线, 这是金属茂催化聚合乙烯中一种典型的速率-时间关系, 表现在聚合速率急剧下降的过程, 这是由于反应介质中粘度的急剧增加和聚合物的沉淀引起的^[8]. 当 1-辛烯引入作为共聚单体时, 乙烯单体消耗速率显著提高, 这种聚合速率提高的现象已有报导^[1b,9], 普遍解释是 1)在乙烯均聚反应中催化剂活性中心不是具有 100% 活性, 1-辛烯的加入提高了催化剂活性中心数量, 因而聚合速率增加; 或 2)考虑聚合反应机理, 在单体插入活性中心步骤中反应速率常数因 1-辛烯的引入而提高^[1b]. 最近的研究结果显示, 1-辛烯加入乙烯聚合介质中引起的聚合速率提高与反应中产生的聚合物是否溶于介质溶剂中有关^[9b,10]. 当反应产生的聚合物溶于反应介质中时, 不会产生聚合速率提高的现象. 对于本实验中两种具有立体选择性的催化体系, 在对乙烯作均聚合时(图 1a)和图 2a)), 当瞬时聚合速率达到极大值后, 可明显看到反应介质中突变产生的聚合物以纤维状附着于搅拌棒上、或以颗粒状或块状沉淀于介质中, 催化活性中心受沉淀聚合物包围, 乙烯单体难以扩散接近活性中心, 这就是所谓的扩散限制. 当 1-辛烯加入反应介质中后, 1-辛烯参与聚合, 原来的线形聚乙烯链变成具有长支链的乙烯链, 因而增加了聚合物链的溶解性, 聚合物的沉淀消失, 扩散限制在一定程度上得以解除, 乙烯单体容易接近活性中心, 因而提高了聚合速率.

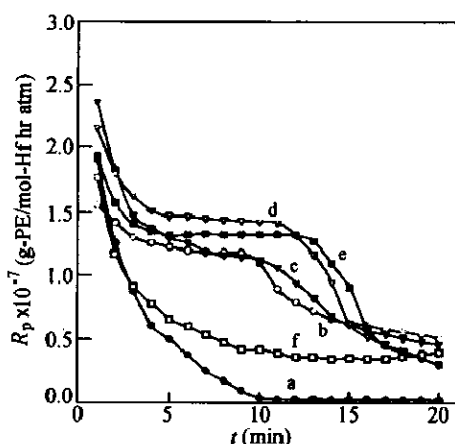


Fig.1 Copolymerization rate measured from ethylene consumption initiated by 1/(Al(iBu)₂H)/3 with [Hf] = 5.4 $\mu\text{mol/l}$, [Al]/[Hf]/[3] = 50/1/0.6 under different [O]/[E] molar ratio of a) 0, b) 0.3, c) 0.6, d) 1.0, e) 2.0, f) 4.0 in the feed

图 3 为经过 20min 共聚合后, 在反应介质中

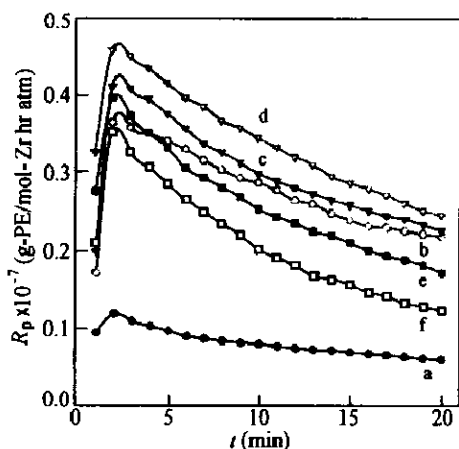


Fig. 2 Copolymerization rate measured from ethylene consumption initiated by 2/MAO with $[Zr] = 63.9 \mu\text{mol/L}$, $[MAO]/[Zr] = 2220$ under different $[O]/[E]$ molar ratio of a) 0, b) 0.3, c) 0.6, d) 1.0, e) 2.0, f) 4.0 in the feed

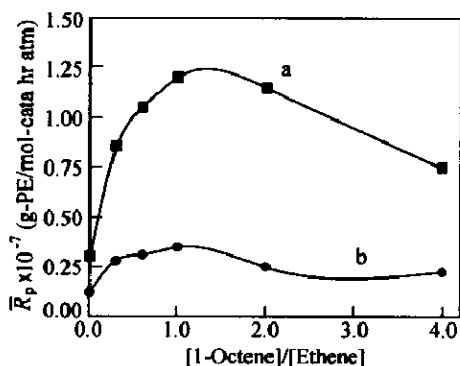


Fig. 3 Effect of copolymer concentration on copolymerization rate with different catalytic systems of a) 1/Al(*i*Bu)₂H/3 and b) 2/MAO

不同 1-辛烯浓度下共聚合总速率. 在共聚合单体比 $[O]/[E] < 1$ 时, 聚合速率的增加极为明显. 进一步增加共聚合单体时共聚合速率开始下降. 对 $C_2H_4[Ind]_2ZrCl_2/MAO^{[1c]}$ 和 $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2/MAO^{[9b]}$ 研究报导具有以上相同的聚合速率对共聚合单体比的依赖关系. 最终聚合速率的下降是因为向共聚合单体链转移终止增加. 从图 3 可见钨茂体系活性比间同立构钨茂催化体系活性高得多, 这是由于对称性因素, 在乙烯的聚合中对称性钨金属催化体系比非对称性体系具有高得多的催化活性^[11].

2.2 共聚合物表征

^{13}C -NMR 是用于分析共聚合物微观结构及单体共聚合能力的最有效方法. 图 4 为 1/Al(*i*Bu)₂H/3 催化体系催化聚合所得三种乙烯/1-辛烯共聚

物的 ^{13}C -NMR 谱, 三种共聚合物选择共聚合单体比不同. 按照 Randall^[12] ^{13}C -NMR 分析方法, 共聚合物链段(二单元、三单元及四单元链段)分布如图中标示, 可以看出在低共聚合单体浓度比 ($[O]/[E]$) 下 (如图 4a) 共聚合物中多数辛烯单元被聚乙烯链段所分离, 三单元链段主要为 EEE (E 表示乙烯链单元)、EOE (O 表示辛烯单元)、EEO. 随 1-辛烯单体浓度增加, 共聚合物中辛烯单元越来越互相靠近, 在较高 1-辛烯单体浓度下如图 4c), 有些只被一个乙烯单元所分离 (OEO), 甚至出现三连续单元都是辛烯单元 (OOO) 的情况. 2/MAO 体系催化共聚合物的 ^{13}C -NMR 谱与图 4 基本相同.

根据 ^{13}C -NMR 图谱中三单元链段分布强度, 利用 Randall^[12] 计算方法计算在不同共聚合单体浓度比下共聚合物微结构、辛烯在共聚合物中含量及竞聚率如表 1 所示. 其中单体竞聚率计算公式如下^[1a]:

$$r_E = 2[EE]/([EO] \cdot X); \quad r_O = 2[OO] \cdot X/[EO]$$

这里 $[EE]$, $[EO]$ 和 $[OO]$ 分别表示共聚合物结构中的二单元链段, X 为反应介质中共聚合单体摩尔浓度之比 $[E]/[O]$.

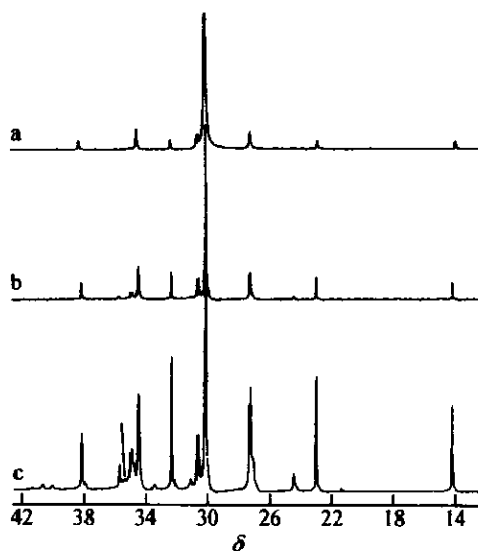


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of ethylene/1-octene copolymers obtained by 1/Al(*i*Bu)₂H/3 with different comonomer ratio $[O]/[E]$ of a) 0.3, b) 1.0, c) 4.0 in the feed

图 5 给出了不同共聚合单体 1-辛烯浓度下所得共聚合物中辛烯单元百分含量, 可以看出催化体系 1/Al(*i*Bu)₂H/3 比 2/MAO 具有更高的共聚合能力. 研究报道一直认为 2/MAO 是最有效的共聚

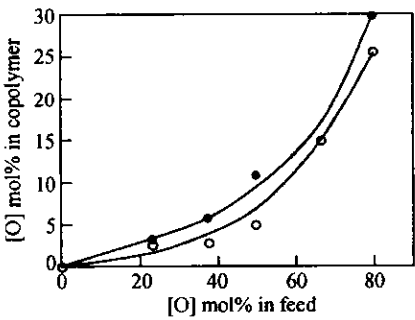


Fig. 5 Incorporation of 1-octene in copolymers versus 1-octene concentration in the feed with different catalytic system of a) 1/Al(*i*Bu)₂H/3 and b) 2/MAO

择性<间规选择性催化剂.图5表明这一结论在胺基茂催化体系上不适用性,说明胺基茂催化剂1比相应氯基茂具有更强的催化共聚合能力.另外表1显示两种催化体系所得共聚物中,两单体竞聚率乘积 $r_E\times r_O$ 均小于1,这是无规共聚的典型特征,事实上图4核磁共振谱最直观显示了辛烯链单元被乙烯链分隔的情况.

需要强调的是,乙烯/高烯烃共聚合中最重要的两个因素是共聚合速率和共聚合能力.通常高共聚合能力催化体系往往对应于低共聚合速率如2/MAO催化体系,然而1/Al(*i*Bu)₂H/3既具有高共聚合速率,1-辛烯亦表现出极强的共聚合能力.考虑以上两因素可以得到如下结论:胺基钪茂催化体系1/Al(*i*Bu)₂H/3比间规立构锆茂催化体系2/MAO具有更优越的烯烃共聚合性能.

合催化剂,在其催化作用下,高烯烃单体插入乙烯或丙烯共聚物链的能力极强^[1a,9b,13],且共聚合能力随催化剂类型不同而不同:无规选择性<等规选

Table 1 Analysis of the chain-structure and content of ethylene/1-octene copolymers

No.	[O]mol% in feed	OOO	OOE	EOO	OEO	EOE	EEE	O	r_E	r_O	$r_E\times r_O$
1	23.1	-	-	-	3.39	7.84	88.77	3.39	7.61	-	-
2	37.5	-	-	1.91	5.74	9.37	82.98	5.74	8.52	-	-
3	50.0	-	1.49	2.54	9.27	13.55	73.15	10.76	8.26	0.076	0.63
4	66.7	-	1.53	3.92	13.24	15.70	65.61	14.77	11.4	0.030	0.34
5	80.0	2.17	5.06	7.88	22.61	18.68	43.60	29.84	10.0	0.056	0.56
6	23.1	-	-	-	2.61	4.46	92.93	2.61	12.7	-	-
7	37.5	-	-	-	2.90	5.78	91.32	2.90	19.5	-	-
8	50.0	-	-	0.48	4.94	7.72	86.86	4.94	19.6	-	-
9	66.7	-	0.31	3.14	14.66	15.18	66.71	14.97	11.6	0.006	0.07
10	80.0	-	2.96	8.93	22.33	18.85	46.93	25.29	10.7	0.018	0.19

No.1~No.5 are the copolymers of ethylene/1-octene catalyzed by 1/Al(*i*Bu)₂H/3; No.6~No.10 are the copolymers of ethylene/1-octene catalyzed by 2/MAO

表2概括了两催化体系所得共聚物性能参数,共聚物熔点温度(T_m)、结晶度(X_c)、本体粘度($[\eta]$)及密度(D)均随共聚物中辛烯含量的增加而显著降低,高辛烯含量共聚物表现出完全的无定型聚合物行为,聚合物呈现粘弹性、无结晶、机械性能差.不同于相应的乙烯均聚物(表2中No.1和No.6),所有的共聚物DSC显示双熔融峰特征如图6和图7.

这一现象被认为是共聚介质中具有不同类型活性中心导致不同结构共聚物或是由于共聚物链不均匀性引起的^[14],后者认为不同结构共聚物链

形成不同的结晶^[14b],枝链较少的分子链形成较稳定的结晶,含有较厚的片晶,因而结晶温度高;而枝链较多的分子链则具有低的结晶温度.

本体粘度降低的趋势表明随着共聚单体浓度比增加共聚物分子量降低,这是因为活性聚合物链向共聚单体(1-辛烯)链转移终止引起的.1/Al(*i*Bu)₂H/3共聚物具有极高的粘度和分子量,控制或降低分子量容易,而2/MAO共聚物粘度和分子量较低,设法提高分子量是极为困难的,这也是胺基钪茂体系1/Al(*i*Bu)₂H/3比锆茂体系2/MAO的优点这一.表2共聚物密度参数表明共聚

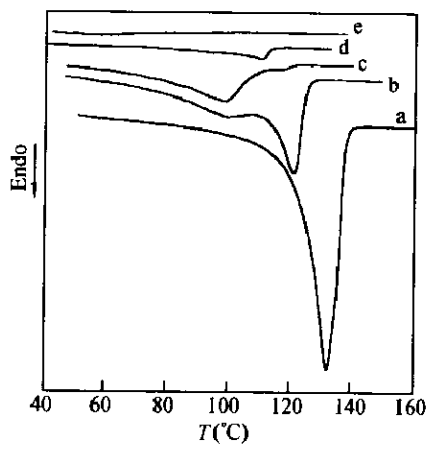


Fig. 6 DSC curve of 1-octene/ethylene copolymers obtained by 1/Al(*i*Bu)₂H/3 with different [O]/[E] ratio of a)0, b)0.3, c)0.6, d)1.0, e)2.0 in the feed

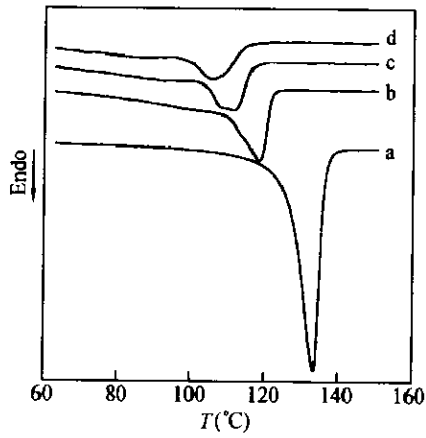


Fig. 7 DSC curve of 1-octene/ethylene copolymers obtained by 2/MAO with different [O]/[E] ratio of a)0, b)0.3, c)0.6, d)1.0 in the feed

Table 2 Performance characterization of ethylene/1-octene copolymers

No.	[O]mol % in feed	<i>T</i> _m (°C)	<i>X</i> _c ^a (%)	[η]	<i>D</i> (g/cm ³)
1	0	131.6	56.6	5.163	0.9650
2	23.1	120.8, 98.8	28.4	3.014	0.9481
3	37.5	115.0, 98.2	18.8	2.858	0.9236
3	50.0	109.8	4.6	1.571	0.8879
4	66.7	56.7	2.0	1.352	0.8606
5	80.0	-	-	1.038	0.8400
6	0	133.5	52.3	0.534	0.9669
7	23.1	118.8	37.4	0.664	0.9222
8	37.5	111.8	27.3	0.681	0.9157
9	50.0	106.2	18.8	0.708	0.9095
10	66.7	-	-	0.607	0.8825
11	80.0	-	-	0.558	0.8790

No.1 ~ No. 5 are the copolymers of ethylene/1-octene catalyzed by 1/Al(*i*Bu)₂H/3; No. 6 ~ No. 10 are the copolymers of ethylene/1-octene catalyzed by 2/MAO; *X*_c^a: crystallinity calculated by *X*_c = (Δ*H*_f/Δ*H*₀) × 100, Δ*H*_f is the heat of melting of the sample; (DSC), Δ*H*₀ = 269.9 J/g is the heat of melting of the complete chain-folded PE^[15]

物中随辛烯含量的增加,共聚物密度急剧下降,1/Al(*i*Bu)₂H/3 共聚物密度在一个极宽的范围内的增加,共聚物密度急剧下降,1/Al(*i*Bu)₂H/3 共聚物密度在一个极宽的范围变化(从 0.965 到 0.840g/cm³). 结果说明高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)及超低密度聚乙烯(ULDPE)都可很容易由胺基钨聚合得到而不须使用过多的高烯烃单体. 由 2/MAO 体系得到的共聚物密度变化范围相对窄得多.

REFERENCES

1 Reviews: a) Uozumi T, Soga K. Makromol Chem, 1992, 193: 823 ~ 831; b) Quijada R, Dupont J, Lacerda M M S, Scipioni R B. Macromol Chem Phys, 1995, 196: 3991 ~ 4000; c) Quijada R, Galland G B, Mauler R S. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 3091 ~ 3098; d) Chu K J, Park T H. Mater Lett, 1997, 31: 11 ~ 15; e) Suhm J, Schneider M J, Milhaupt R. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1997, 35: 735 ~ 740; f) Tait P J T, Abozeid A I, Paghaleh A S. Metallocenes '95, Int Congress Metallocene Polym, 1995, 87 ~ 108; g) Keiichiro K, Sakae Y, Yasumitsu M. Polymer, 1984, 25: 441 ~ 446; h) Chien J C W, Xu B. Makromol Chem Rapid Commun, 1993, 14: 109 ~ 114; i) Leino R, Hendrik J G L, Lehmus P, Wilen C E. Macromolecules, 1997, 30: 3477 ~ 3483; j) Soga K, Kaminaka M. Makromol Chem, 1993, 194: 1745 ~ 1755; k) Quijada R, Rojas R, Mauler R S. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 2567 ~ 2574

2 a) Kim I, Jordan R F. Macromolecules, 1996, 29: 489 ~ 491; b) Kim I, Jordan R F. Polym Bull, 1997, 39: 325 ~ 331; c) Kim I. J Macromol Sci, Pure & Appl Chem, 1998, A35: 293 ~ 304

3 Ewen J A, Haspeslagh L, Atwood J L, Zhang H. J Am Chem Soc, 1987, 109: 6544 ~ 6545

4 Grossman R B, Doyle R A, Buchwald S L. Organometallics, 1991, 10: 1501 ~ 1505

- 5 a) Diamond G M, Rodewald S, Jordan R F. *Organometallics*, 1995, 14: 5~7; b) Diamond G M, Jordan R F, Petersen J L. *Organometallics*, 1996, 15: 4030~4037 and 4045~4053; c) Diamond G M, Jordan R F, Petersen J L. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 8024~8033; (d) Christopher J N, Diamond G M, Jordan R F. *Organometallics*, 1996, 15: 4038~4044
- 6 Ewen J A, Jones R L, Razavi A. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 6255~6256
- 7 Bochmann M, Lancaster S J. *J Organomet Chem*, 1992, 434: C1~C5
- 8 Tait P J T, Monteiro M G K. *MetCon '95*, Houston, USA, 1995
- 9 a) Koivumaki J, Fink G, Seppala J V. *Macromolecules*, 1994, 27: 6254~6258; b) Herfert N, Montag P, Fink G. *Makromol Chem*, 1993, 194: 3167~3182
- 10 Koivumaki J, Seppala J V. *Macromolecules*, 1993, 26: 5535~5538
- 11 Kaminsky W, Engehausen R, Zoumis K. *Makromol Chem*, 1992, 193: 1643~1651
- 12 a) Hsieh E, Randall J C. *Macromolecules*, 1982, 15: 1402~1406; b) Randall J C. *Rev Macromol Chem Phys*, 1989, C29: 201~317
- 13 Kaminsky W. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 3907~3945
- 14 a) Starck P, Lehtinen C, Lofgren B. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1997, 249: 115~121; b) Starck P. *Polym Int*, 1996, 40: 111~122
- 15 Soga K. *Makromol Chem*, 1989, 190: 995~1003

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH 1-OCTENE CATALYZED BY HAFNOCENE DIAMIDE

ZHOU Jiamin, SHENG Jing

(School of Materials Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Copolymerization of ethylene with 1-octene is reported based on metallocene, *rac*-C₂H₄(Ind)₂Hf(NMe₂)₂(1) (Ind = η^5 -indenyl) and (CH₃)₂C(Fluo)(Cp)ZrMe₂(2) (Cp = η^5 -cyclopentadienyl, Fluo = η^5 -fluorieryl). The result shows that the copolymerization rate increases with the increase of comonomer molar ratio ([O]/[E]). Further increase of [O]/[E] reduces copolymerization rate. The activity of 1/Al(*i*Bu)₂/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄](3) is much higher than that of 2/MAO. System 1/Al(*i*Bu)₂/3 also shows higher incorporation ability of 1-octene into copolymer than that of 2/MAO. The values of the product $r_E \times r_O$ are below 1 for all the resulting copolymer, which correspond to random copolymer structures with a more alternating structure. The melting point (T_m), crystallinity (X_c), intrinsic viscosity ($[\eta]$) and density (D) of the 1-octene/ethylene copolymers decreased markedly with an increase in the 1-octene content, regardless of the type of catalytic system. High comonomer contents of the products show clearly amorphous behavior. All the copolymers show melting within a broad temperature range, duplicate peaks or with shoulder. The copolymers produced by 1/Al(*i*Bu)₂H/3 have much higher molecular weight than that of 2/MAO, and have a wider range of density from 0.965 to 0.84 g/cm³.

Key words Metallocene amide, Copolymerization, Ethylene, 1-Octene, Polyolefin, Reactivity