



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102382217 A

(43) 申请公布日 2012.03.21

(21) 申请号 201110252054.3

C08F 4/659(2006.01)

(22) 申请日 2011.08.30

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38号

(72) 发明人 李伯耿 刘伟峰 范宏 郭松  
王轶

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公  
司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

C08F 10/02(2006.01)

C08F 2/38(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54) 发明名称

分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备  
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法。将反应器在 100~150℃ 高温下用氮气置换 3~4 次, 乙烯置换 3~4 次后, 在乙烯气氛下加入 100~500ml 的无水无氧的有机溶剂, 搅拌, 搅拌速率为 400~1000 转/分钟, 温度控制在 0~150℃, 压力控制在 0.1~10.0MPa, 加入 0.01~100mmol 的助催化剂, 加入 5~20 μmol 的主催化剂进行聚合反应, 反应至 1~30 分钟时, 加入 100~2000 μmol 的链转移剂, 继续反应 10~120 分钟, 加入 4~10ml 酸化乙醇终止反应。本发明采用分段聚合工艺, 通过调整所述的链转移剂的加料时间, 并且/或者通过调整本发明中所述的链转移剂和主催化剂的化学计量比, 来调控所得双峰聚乙烯分子量分布曲线中的两个峰值或宽峰聚乙烯的分子量大小及其分布。

1. 一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法,其特征在于先将反应器在 100 ~ 150 °C 高温下用氮气置换 3 ~ 4 次,乙烯置换 3 ~ 4 次后,在乙烯气氛下加入 100 ~ 500 ml 的无水无氧的有机溶剂,开始搅拌,搅拌速率为 400 ~ 1000 转 / 分钟,温度控制在 0 ~ 150 °C,压力控制在 0.1 ~ 10.0 MPa,加入 0.01 ~ 100 mmol 的助催化剂,加入 5 ~ 20  $\mu\text{mol}$  的主催化剂进行聚合反应,反应至 1 ~ 30 分钟时,加入 100 ~ 2000  $\mu\text{mol}$  的链转移剂,继续反应 10 ~ 120 分钟,加入 4 ~ 10 ml 酸化乙醇终止反应。

2. 如权利要求 1 所述的一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法,其特征在于所述的主催化剂为单活性中心的烯烃活性聚合催化剂。

3. 如权利要求 2 所述的一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法,其特征在于所述的单活性中心的烯烃活性聚合催化剂为双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛或双(3-甲基亚水杨基-2,6-二氟苯基苯亚胺)二氯化钛。

4. 如权利要求 1 所述的一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法,其特征在于所述的助催化剂为甲基铝氧烷化合物、改性甲基铝氧烷化合物或三苯甲基四(五氟苯基)硼化合物中的一种或多种。

5. 如权利要求 1 所述的一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法,其特征在于所述的链转移剂为二甲基锌、二乙基锌、二丙基锌、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝或二辛基镁。

6. 如权利要求 1 所述的一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法,其特征在于所述的有机溶剂为甲苯、环己烷、正己烷、正庚烷或异构烷烃油。

## 分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 分子量呈单峰窄分布的聚乙烯树脂,力学性能和可加工性能往往是相互矛盾的。提高聚乙烯的分子量可以增强其力学性能,如韧性、抗裂强度等,但也会使其加工性能变差。而分子量呈双峰或宽峰分布的聚乙烯恰好能平衡这种两性能,高分子量部分可以保证其良好的力学性能,低分子量部分可以改善其加工性能。目前,双峰聚乙烯的生产方法主要有三种。第一种方法采用并联反应釜,两个反应釜中的树脂分子量不同,按照一定比例在熔融状态下共混,该法成本较高,并且产品质量均匀性难以控制。第二种方法采用串联反应釜,在不同釜内生成不同分子量的聚合物,这种方法操作灵活,产品切换方便,但成本高。目前工业生产中采用的串联生产工艺主要有 Borealis 公司的 Borstar 工艺(*Macromol. Mater. Eng.* 2005, 290, 525 - 536),三井化学的 CX 工艺(*Adv. Polym. Sci.* 2004, 169, 13-27),Univation 公司的 Unipol II 工艺(*J. Plast. Film & Shtg.* 1999, 15, 153-178),Basell 公司的 Spherilene 工艺(*Plastic Rubber Compos. Process. Appl.* 1995, 23, 1-10)等等。第三种方法采用单反应釜,使用具有多活性点的催化剂,或者单催化剂多载体,或者混合催化剂。这种方法工艺成本比较低,但对催化剂的要求较高,催化剂的开发周期长。这类方法目前主要还处于研发阶段,只在少数公司中得到应用,例如 Univation 公司开发出 Prodigy 复合催化剂并应用于 Unipol 单个气相反应器上生产双峰 HDPE (*Macromol. Symp.* 2003, 195, 309-316)。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法。

[0004] 分子量可调的双峰或宽峰分布聚乙烯的制备方法是:先将反应器在 100 ~ 150 °C 高温下用氮气置换 3 ~ 4 次,乙烯置换 3 ~ 4 次后,在乙烯气氛下加入 100 ~ 500 ml 的无水无氧的有机溶剂,开始搅拌,搅拌速率为 400 ~ 1000 转 / 分钟,温度控制在 0 ~ 150 °C,压力控制在 0.1 ~ 10.0 MPa,加入 0.01 ~ 100 mmol 的助催化剂,加入 5 ~ 20  $\mu\text{mol}$  的主催化剂进行聚合反应,反应至 1 ~ 30 分钟时,加入 100 ~ 2000  $\mu\text{mol}$  的链转移剂,继续反应 10 ~ 120 分钟,加入 4 ~ 10 ml 酸化乙醇终止反应。

[0005] 所述的主催化剂为单活性中心的烯烃活性聚合催化剂。所述的单活性中心的烯烃活性聚合催化剂为双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛或双(3-甲基亚水杨基-2,6-二氟苯基苯亚胺)二氯化钛。所述的助催化剂为甲基铝氧烷化合物、改性甲基铝氧烷化合物或三苯甲基四(五氟苯基)硼化合物中的一种或多种。所述的链转移剂为二甲基锌、二乙基锌、二丙基锌、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝或二辛基镁。所述的有机溶剂为甲苯、环己烷、正己烷、正庚烷、或异构烷烃油。

[0006] 本发明采用由主催化剂、助催化剂和链转移剂三个组分组成的催化体系,在单反应器内进行乙烯的分段聚合,通过调整本发明中所述的链转移剂的加料时间,并且/或者通过调整本发明中所述的链转移剂和主催化剂的化学计量比,来调控所得双峰聚乙烯分子量分布曲线中的两个峰值或宽峰聚乙烯的分子量大小及其分布。该分段聚合工艺不限于在单一反应器内进行乙烯的分段聚合,可拓展应用到双釜串联反应器内的连续聚合,在第一个反应器内采用主催化剂和助催化剂配合的催化体系在有机溶剂中进行聚合反应,在后继反应器内引入链转移剂,通过调节物料在第一反应器内的平均停留时间,并且/或者通过调节链转移剂和主催化剂在后继反应器内的化学计量比,来调控所得双峰聚乙烯分子量分布曲线中的两个峰值或宽峰聚乙烯的分子量大小及其分布。

## 附图说明

[0007] 图 1 为实施例 1 中的聚乙烯分子量分布图;

图 2 为实施例 2 中的聚乙烯分子量分布图;

图 3 为实施例 3 中的聚乙烯分子量分布图;

图 4 为实施例 4 中的聚乙烯分子量分布图;

图 5 为实施例 5 中的聚乙烯分子量分布图;

图 6 为实施例 6 中的聚乙烯分子量分布图;

图 7 为实施例 7 中的聚乙烯分子量分布图;

图 8 为实施例 8 中的聚乙烯分子量分布图。

## 具体实施方式

[0008] 先将反应器在 100 ~ 150 °C 高温下用氮气置换 3 ~ 4 次,乙烯置换 3 ~ 4 次后,在乙烯气氛下加入 100 ~ 500 ml 的无水无氧的有机溶剂,开始搅拌,搅拌速率为 400 ~ 1000 转/分钟,温度控制在 0 ~ 150 °C,压力控制在 0.1 ~ 10.0 MPa,加入 0.01 ~ 100 mmol 的助催化剂,加入 5 ~ 20  $\mu$  mol 的主催化剂进行聚合反应,反应至 1 ~ 30 分钟时,加入 100 ~ 2000  $\mu$  mol 的链转移剂,继续反应 10 ~ 120 分钟,加入 4 ~ 10 ml 酸化乙醇终止反应。

[0009] 所述的主催化剂为单活性中心的烯炔活性聚合催化剂,优先选择双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛或双(3-甲基亚水杨基-2,6-二氟苯基苯亚胺)二氯化钛。所述的助催化剂为甲基铝氧烷化合物、改性甲基铝氧烷化合物或三苯甲基四(五氟苯基)硼化合物中的一种或多种。所述的链转移剂为二甲基锌、二乙基锌、二丙基锌、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝或二辛基镁。所述的有机溶剂为甲苯、环己烷、正己烷、正庚烷或异构烷烃油。

[0010] 本发明用以下具体实施例来说明,但本发明的范围不局限于以下实施例。

[0011] 实施例 1

先将反应器在 100 °C 高温下经氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的甲苯,开始搅拌,搅拌速率为 600 转/分钟,温度控制在 25 °C,压力控制在 0.1 MPa,加入 10 mmol 的甲基铝氧烷,加入 5  $\mu$  mol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 1 分钟时,加入 900  $\mu$  mol 的二乙基锌,继续反应 15 分钟,加入 4 ml 酸化乙醇终止反应。GPC 法测定样品的分子量分布,结果见附表 1。

**[0012] 实施例 2**

先将反应器在 100℃ 高温下经氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 600 转 / 分钟, 温度控制在 25 °C, 压力控制在 0.1 MPa, 加入 10 mmol 的甲基铝氧烷, 加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺) 二氯化钛进行聚合反应, 反应至 5 分钟时, 加入 900 μmol 的二乙基锌, 继续反应 15 分钟, 加入 4 ml 酸化乙醇终止反应。GPC 法测定样品的分子量分布, 结果见附表 1。

**[0013] 实施例 3**

先将反应器在 100℃ 高温下经氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 600 转 / 分钟, 温度控制在 25 °C, 压力控制在 0.1 MPa, 加入 10 mmol 的甲基铝氧烷, 加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺) 二氯化钛进行聚合反应, 反应至 1 分钟时, 加入 450 μmol 的二乙基锌, 继续反应 15 分钟, 加入 6 ml 酸化乙醇终止反应。GPC 法测定样品的分子量分布, 结果见附表 1。

**[0014] 实施例 4**

先将反应器在 100℃ 高温下经氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 600 转 / 分钟, 温度控制在 25 °C, 压力控制在 0.1 MPa, 加入 10 mmol 的甲基铝氧烷, 加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺) 二氯化钛进行聚合反应, 反应至 5 分钟时, 加入 450 μmol 的二乙基锌, 继续反应 15 分钟, 加入 6 ml 酸化乙醇终止反应。GPC 法测定样品的分子量分布, 结果见附表 1。

**[0015] 实施例 5**

先将反应器在 100℃ 高温下经氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 600 转 / 分钟, 温度控制在 25 °C, 压力控制在 0.1 MPa, 加入 30 mmol 的甲基铝氧烷, 加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺) 二氯化钛进行聚合反应, 反应至 5 分钟时, 加入 350 μmol 的二乙基锌, 继续反应 15 分钟, 加入 6 ml 酸化乙醇终止反应。GPC 法测定样品的分子量分布, 结果见附表 1。

**[0016] 实施例 6**

先将反应器在 100℃ 高温下经氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 600 转 / 分钟, 温度控制在 25 °C, 压力控制在 0.1 MPa, 加入 10 mmol 的甲基铝氧烷化合物, 加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺) 二氯化钛进行聚合反应, 反应至 5 分钟时, 加入 150 μmol 的二乙基锌, 继续反应 15 分钟, 加入 6 ml 酸化乙醇终止反应。GPC 法测定样品的分子量分布, 结果见附表 1。

**[0017] 实施例 7**

先将反应器在 100℃ 高温下经氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 800 转 / 分钟, 温度控制在 50 °C, 压力控制在 0.1 MPa, 加入 10 mmol 的甲基铝氧烷化合物, 加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺) 二氯化钛进行聚合反应, 反应至 5 分钟时, 加入 150 μmol 的二乙基锌, 继续反应 15 分钟, 加入 6 ml 酸化乙醇终止反应。GPC 法测定样品的分子量分布, 结果见附表 1。

**[0018] 实施例 8**

先将反应器在 100℃ 高温下经氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 600 转 / 分钟, 温度控制在 25 °C, 压力控制在

0.1 MPa, 加入 10 mmol 的甲基铝氧烷化合物, 加入 5  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应, 反应至 1 分钟时, 加入 450  $\mu\text{mol}$  的二乙基锌, 继续反应 15 分钟, 加入 6 ml 酸化乙醇终止反应。GPC 法测定样品的分子量分布, 结果见附表 1。

[0019] 附表 1

实施例	产物质 量 (g)	聚合 活性 <sup>a</sup>	$Mw_{low}^b$	$PDI_{low}^c$	$Mw_{high}^d$	$PDI_{high}^e$	$PDI^h$
1	2.424	1.818	12.1	3.02	178.4	1.22	8.27
2	3.271	1.963	23.5	4.40	577.5	1.35	21.18
3	3.098	2.324	46.5	2.44	205.9	1.16	3.40
4	3.652	2.191	59.3	3.49	572.1	1.21	9.41
5	3.919	2.351	103.6	3.03	599.4	1.19	5.74
6	3.918	2.351	238.7	2.65	553.3	1.17	2.99
7	3.426	2.056	298.4	2.57	564.7	1.28	2.64
8	2.153	1.615	26.7	4.01	199.7	1.21	7.35

由 PL-GPC220 测定; 测试条件: 1, 2, 4-三氯代苯为溶剂, 窄分布聚苯乙烯为标样, 毛细管粘度计检测; 150 $^{\circ}\text{C}$ , 1.0 ml/min。注:

a:  $10^6$  g PE/(mol 主催化剂  $\cdot$  h)

b: 低分子量峰所对应的分子量, kg/mol;

c: 低分子量峰的多分散指数;

d: 高分子量峰所对应的分子量, kg/mol;

e: 高分子量峰的多分散指数;

h: 样品总体的多分散指数。

[0020]

#### 实施例 9

先将反应器在 150 $^{\circ}\text{C}$  高温下用氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 100 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 400 转/分钟, 温度控制在 0 $^{\circ}\text{C}$ , 压力控制在 0.1 MPa, 加入 10 mmol 的甲基铝氧烷化合物, 加入 5  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应, 反应至 1 分钟时, 加入 150  $\mu\text{mol}$  的二甲基锌, 继续反应 10 分钟, 加入 4 ml 酸化乙醇终止反应。

[0021] 实施例 10

先将反应器在 150 $^{\circ}\text{C}$  高温下用氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 100 ml 的无水无氧的甲苯, 开始搅拌, 搅拌速率为 400 转/分钟, 温度控制在 0 $^{\circ}\text{C}$ , 压力控制在 0.1 MPa, 加入 50 mmol 的甲基铝氧烷化合物, 加入 5  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应, 反应至 1 分钟时, 加入 1000  $\mu\text{mol}$  的二甲基锌, 继续反应 30 分钟, 加入 4 ml 酸化乙醇终止反应。

[0022] 实施例 11

先将反应器在 150 $^{\circ}\text{C}$  高温下用氮气置换 4 次, 乙烯置换 4 次后, 在乙烯气氛下加入 500

ml 的无水无氧的正己烷,开始搅拌,搅拌速率为 1000 转 / 分钟,温度控制在 150 °C,压力控制在 10.0 MPa,加入 100 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 20  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 5 分钟时,加入 2000  $\mu\text{mol}$  的三甲基铝,继续反应 60 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

#### [0023] 实施例 12

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 4 次,乙烯置换 4 次后,在乙烯气氛下加入 300 ml 的无水无氧的环己烷,开始搅拌,搅拌速率为 1000 转 / 分钟,温度控制在 100 °C,压力控制在 5.0 MPa,加入 30 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 10  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-2,6-二氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 5 分钟时,加入 2000  $\mu\text{mol}$  的二丙基锌,继续反应 10 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

#### [0024] 实施例 13

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 4 次,乙烯置换 4 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的环己烷,开始搅拌,搅拌速率为 1000 转 / 分钟,温度控制在 150 °C,压力控制在 5.0 MPa,加入 50 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 10  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-2,6-二氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 5 分钟时,加入 2000  $\mu\text{mol}$  的二丙基锌,继续反应 30 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

#### [0025] 实施例 14

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 4 次,乙烯置换 4 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的环己烷,开始搅拌,搅拌速率为 1000 转 / 分钟,温度控制在 150 °C,压力控制在 10.0 MPa,加入 100 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 20  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-2,6-二氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 5 分钟时,加入 2000  $\mu\text{mol}$  的三甲基铝,继续反应 60 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

#### [0026] 实施例 15

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的正庚烷,开始搅拌,搅拌速率为 1000 转 / 分钟,温度控制在 150 °C,压力控制在 10.0 MPa,加入 100 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 5  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 15 分钟时,加入 2000  $\mu\text{mol}$  的三乙基铝,继续反应 60 分钟,加入 4 ml 酸化乙醇终止反应。

#### [0027] 实施例 16

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的正庚烷,开始搅拌,搅拌速率为 1000 转 / 分钟,温度控制在 150 °C,压力控制在 5.0 MPa,加入 100 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 5  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 30 分钟时,加入 1000  $\mu\text{mol}$  的三乙基铝,继续反应 120 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

#### [0028] 实施例 17

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的正庚烷,开始搅拌,搅拌速率为 1000 转 / 分钟,温度控制在 100 °C,压力控制在 2.0 MPa,加入 50 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 5  $\mu\text{mol}$  的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 30 分钟时,加入 1000  $\mu\text{mol}$  的三乙

基铝,继续反应 120 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

[0029] 实施例 18

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的正庚烷,开始搅拌,搅拌速率为 600 转/分钟,温度控制在 80 °C,压力控制在 1 MPa,加入 0.01 mmol 的三苯甲基四(五氟苯基)硼,加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 30 分钟时,加入 1000 μmol 的三异丁基铝,继续反应 60 分钟,加入 4 ml 酸化乙醇终止反应。

[0030] 实施例 19

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的正庚烷,开始搅拌,搅拌速率为 600 转/分钟,温度控制在 80 °C,压力控制在 1 MPa,加入 0.1 mmol 的三苯甲基四(五氟苯基)硼,加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 30 分钟时,加入 500 μmol 的三异丁基铝,继续反应 60 分钟,加入 4 ml 酸化乙醇终止反应。

[0031] 实施例 20

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的异构烷烃油,开始搅拌,搅拌速率为 600 转/分钟,温度控制在 50 °C,压力控制在 0.1 MPa,加入 100 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 10 分钟时,加入 500 μmol 的三异丁基铝,继续反应 30 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

[0032] 实施例 21

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的异构烷烃油,开始搅拌,搅拌速率为 600 转/分钟,温度控制在 50 °C,压力控制在 0.1 MPa,加入 0.01 mmol 的三苯甲基四(五氟苯基)硼以及 1 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 5 分钟时,加入 2000 μmol 的三异丁基铝,继续反应 30 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

[0033] 实施例 22

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的异构烷烃油,开始搅拌,搅拌速率为 600 转/分钟,温度控制在 50 °C,压力控制在 0.1 MPa,加入 100 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 5 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 5 分钟时,加入 100 μmol 的二辛基镁,继续反应 30 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

[0034] 实施例 23

先将反应器在 150°C 高温下用氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次后,在乙烯气氛下加入 500 ml 的无水无氧的异构烷烃油,开始搅拌,搅拌速率为 600 转/分钟,温度控制在 25 °C,压力控制在 0.1 MPa,加入 100 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物,加入 10 μmol 的双(3-甲基亚水杨基-五氟苯基苯亚胺)二氯化钛进行聚合反应,反应至 10 分钟时,加入 300 μmol 的二辛基镁,继续反应 30 分钟,加入 10 ml 酸化乙醇终止反应。

[0035] 实施例 24



先将反应器在 150℃ 高温下用氮气置换 3 次, 乙烯置换 3 次后, 在乙烯气氛下加入 250 ml 的无水无氧的异构烷烃油, 开始搅拌, 搅拌速率为 600 转 / 分钟, 温度控制在 0 °C, 压力控制在 0.1 MPa, 加入 100 mmol 的改性甲基铝氧烷化合物, 加入 10  $\mu$  mol 的双(3- 甲基亚水杨基 - 五氟苯基苯亚胺) 氯化钛进行聚合反应, 反应至 5 分钟时, 加入 300  $\mu$  mol 的二辛基镁, 继续反应 10 分钟, 加入 4 ml 酸化乙醇终止反应。

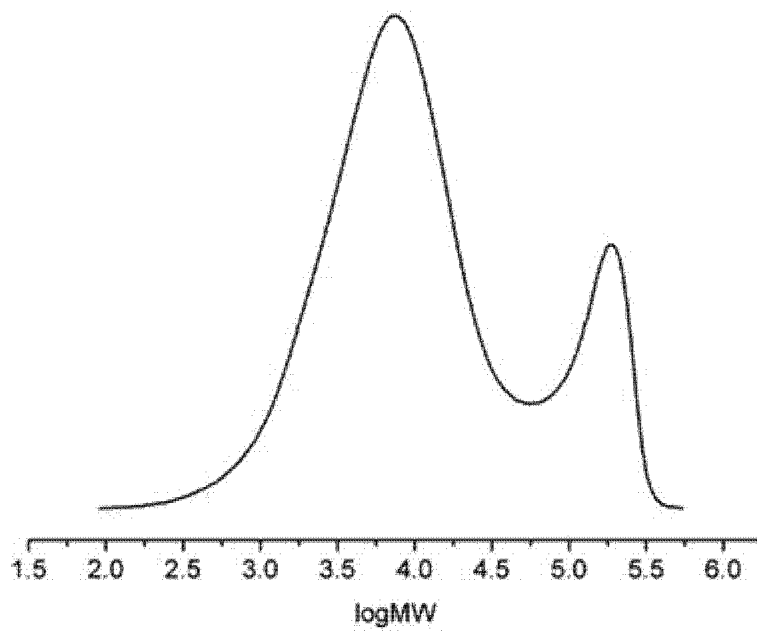


图 1

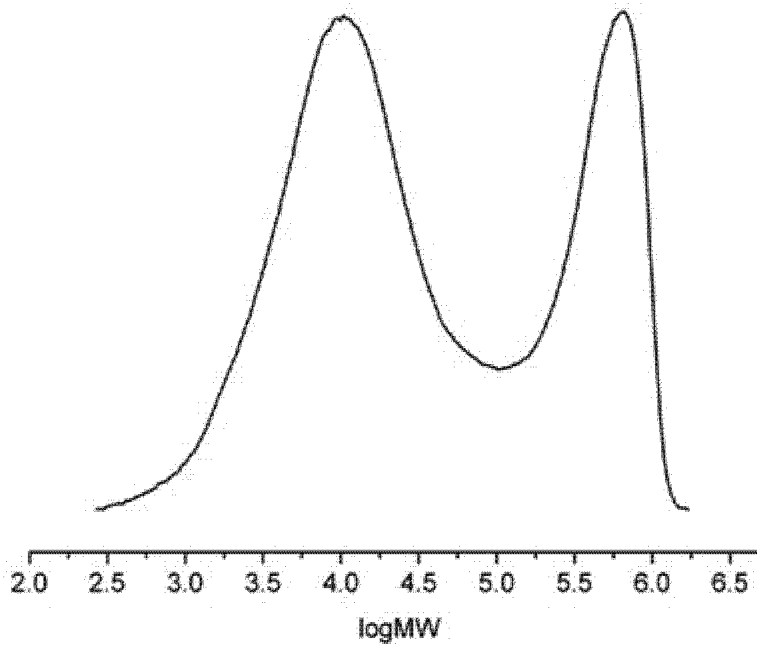


图 2

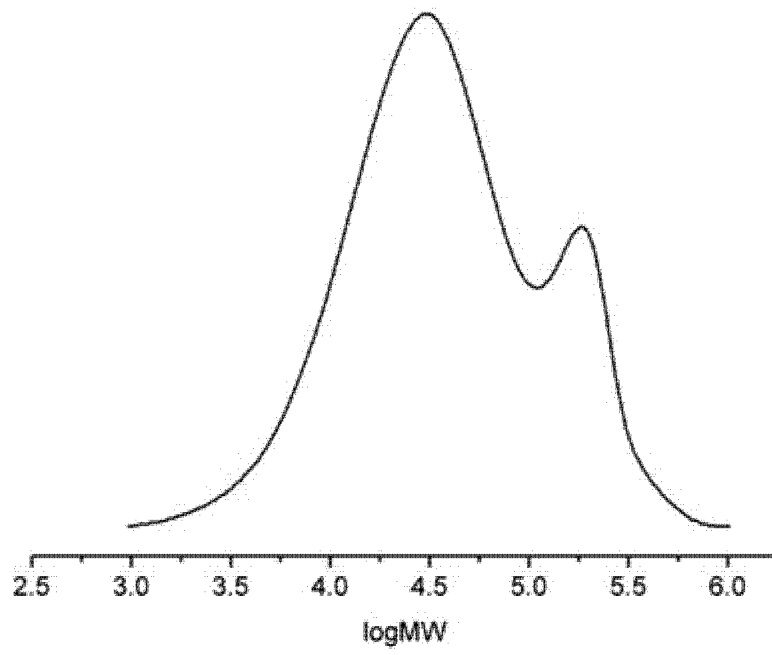


图 3

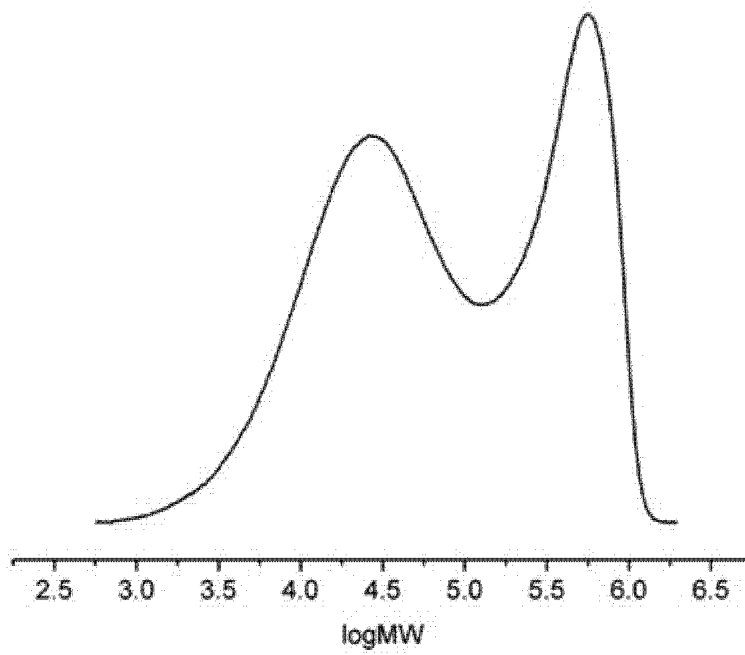


图 4

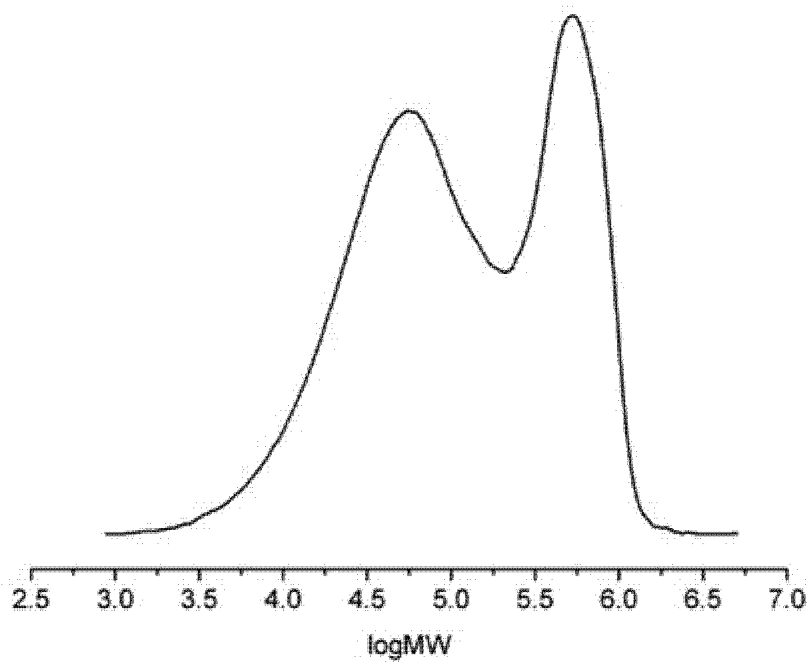


图 5

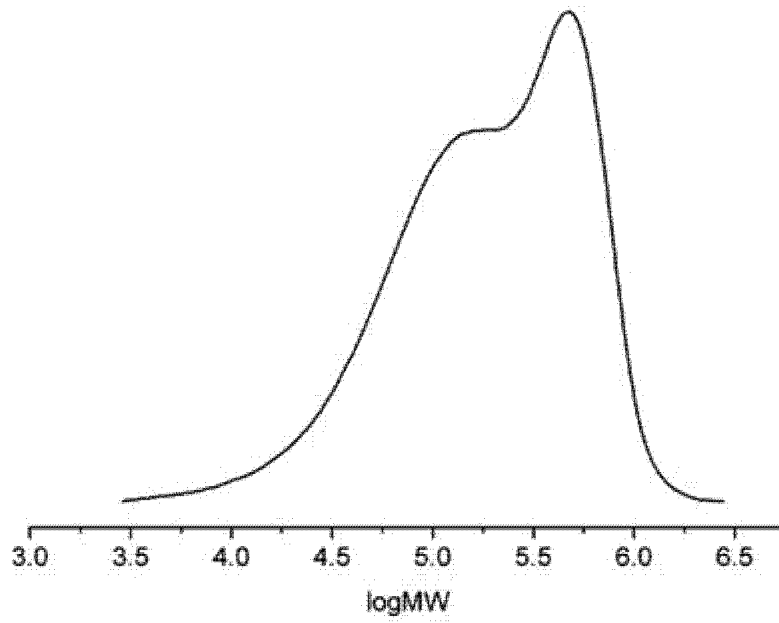


图 6

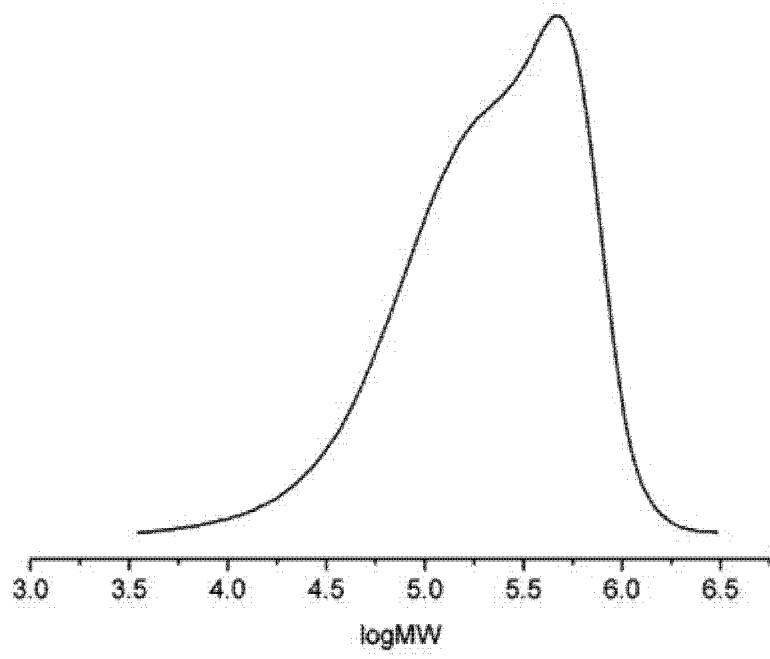


图 7

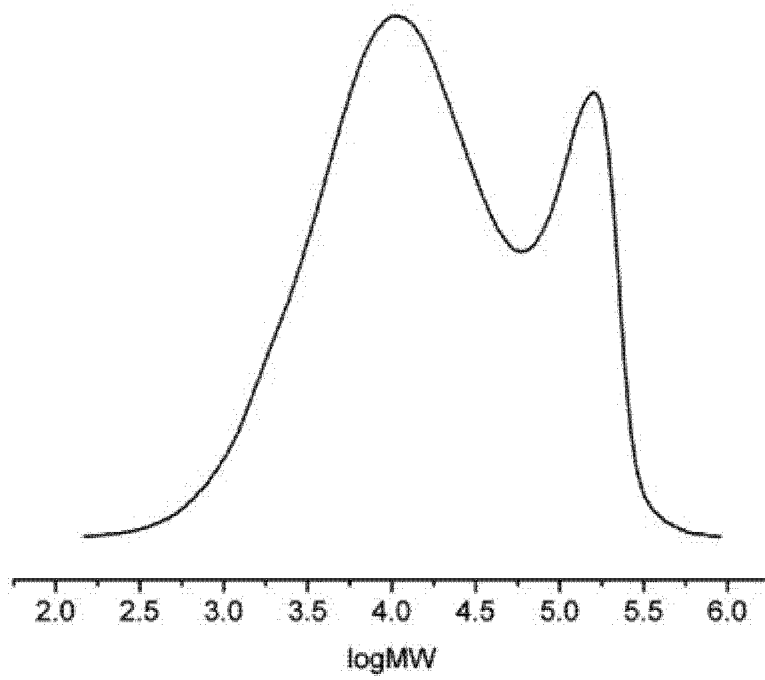


图 8