



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102597011 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201080042723. 8

(22) 申请日 2010. 09. 21

(66) 本国优先权数据

200910092795. 2 2009. 09. 25 CN

201010257363. 5 2010. 08. 19 CN

201010257364. X 2010. 08. 19 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2010/001462 2010. 09. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/035544 ZH 2011. 03. 31

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 中国北京朝阳区朝阳门北大街

22 号

专利权人 北京化工大学

(72) 发明人 吴一弦 黄强 周晗 金如婷

何平

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 刘健

(51) Int. Cl.

C08F 2/16(2006. 01)

C08F 10/00(2006. 01)

C08F 10/10(2006. 01)

C08F 210/10(2006. 01)

C08F 110/10(2006. 01)

C08F 4/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1277212 A, 2000. 12. 20, 说明书第 3 页第 2 段至第 5 页第 3 段.

US 5418303 A, 1995. 05. 23, 说明书第 2 栏第 2 段至第 6 栏倒数第 2 段.

CN 87103538 A, 1987. 11. 18, 实施例 1-6.

审查员 周国营

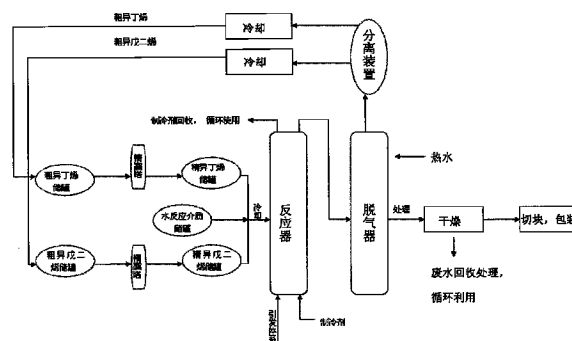
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

异烯烃聚合物及其制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种异烯烃聚合物及其制备方法。该方法包括以下步骤:(1) 形成包括以下组分的聚合体系:由引发剂、添加剂、路易斯酸和任选的稀释溶剂组成的引发体系;含水的反应介质;异烯烃单体和任选的可共聚单体;和任选的分散剂;(2) 使步骤(1)形成的聚合体系聚合,从而得到异烯烃单体的均聚物或异烯烃单体和任选的可共聚单体的共聚物。



1. 一种阳离子聚合的聚合方法,其特征在于所述聚合方法包括以下步骤:

(1) 形成包括以下组分的聚合体系:

由引发剂、添加剂、路易斯酸和任选的稀释溶剂组成的引发体系,所述添加剂选自含氮、氧、硫、磷原子的有机化合物中的至少一种;

含水的反应介质,其中,水占反应介质的体积分数为 3.5%~100%;

异烯烃单体和任选的可共聚单体;和

任选的分散剂;

(2) 使步骤(1)形成的聚合体系聚合,从而得到异烯烃单体的均聚物或异烯烃单体和任选的可共聚单体的共聚物。

2. 权利要求 1 的聚合方法,其中水占反应介质的体积分数为 5%~100%。

3. 权利要求 1 的聚合方法,其特征在于步骤(1)包括:

首先形成引发体系,然后将形成的引发体系与异烯烃单体、任选的可共聚单体、含水反应介质和任选的分散剂混合;或

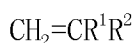
将引发剂、添加剂、路易斯酸和任选的稀释溶剂中的一种或多种直接与异烯烃单体、任选的可共聚单体、含水反应介质和任选的分散剂混合。

4. 权利要求 1—3 任何一项的聚合方法,其特征在于:

所述聚合方法为间歇聚合方法、半连续聚合方法或连续聚合方法。

5. 权利要求 1—3 任何一项的聚合方法,其特征在于:

所述异烯烃单体选自具有如下结构通式的化合物:



其中 R^1 表示 H 、 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 的烷基; R^2 表示 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 的烷基或者 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 的环烷基;和 / 或

所述可共聚单体选自共轭或者非共轭 $\text{C}_4\text{--C}_{20}$ 二烯烃、乙烯基芳烃化合物和共轭或者非共轭 $\text{C}_4\text{--C}_{20}$ 二烯烃与乙烯基芳烃的组合。

6. 权利要求 5 的聚合方法,其中 R^1 表示甲基。

7. 权利要求 1—3 任何一项的聚合方法,其特征在于:

所述的含水反应介质中不含有卤代烃。

8. 权利要求 1—3 任何一项的聚合方法,其特征在于:

所述聚合体系在聚合前、聚合过程中和 / 或聚合后呈均匀分散状态。

9. 权利要求 8 的聚合方法,其中所述聚合体系的粒径为 1—3000 微米。

10. 权利要求 1—3 任何一项的聚合方法,其特征在于:

聚合反应在 -120°C ~ 50°C 的温度下进行。

11. 权利要求 10 的聚合方法,其中聚合反应在 -90°C ~ 35°C 的温度下进行。

12. 权利要求 10 的聚合方法,其中聚合反应在 -75°C ~ 15°C 的温度下进行。

异烯烃聚合物及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及异烯烃聚合物及其制备工艺。本发明特别涉及一种在含水反应介质中使异烯烃单体进行阳离子聚合的聚合工艺以及由该工艺得到的异烯烃聚合物。在一个具体实施方案中,本发明涉及异烯烃单体进行阳离子聚合的聚合工艺及由此得到的异烯烃聚合物。在另一个具体实施方案中,本发明涉及异烯烃与共轭二烯烃和 / 或苯乙烯类单体进行阳离子共聚合的聚合工艺及由此得到的异烯烃共聚物。

背景技术

[0002] 阳离子聚合是合成聚合物材料的重要方法之一。异烯烃单体(如异丁烯)的均聚物、异烯烃与异戊二烯的共聚物(如丁基橡胶)及异烯烃与苯乙烯类单体(苯乙烯或其衍生物)的共聚物(如异丁烯与对甲基苯乙烯的共聚物)是阳离子聚合领域中最主要的工业化产品,市场需求量很大。由于在阳离子聚合中,微量杂质对聚合过程有极大的影响,因此,通常聚合反应需要在几乎无氧无水及高纯惰性气体保护的条件下进行,可采用淤浆聚合和溶液聚合工艺流程。以典型的阳离子聚合淤浆法工艺工业化生产丁基橡胶为例,聚合反应需要在干燥的氯代烷烃反应介质中进行,反应温度低至 -100°C ,原料异丁烯、异戊二烯及氯代烷烃(如氯甲烷)需要严格精制和干燥后才能使用,聚合反应后需要回收和分离氯甲烷、未反应的单体异丁烯及异戊二烯,再进一步严格精制和干燥后才能使用,而且氯甲烷在后处理过程中产生 HCl ,导致对设备的明显腐蚀;在采用溶液法阳离子聚合工艺生产丁基橡胶中,由于低温聚合体系溶液粘度大,传热传质困难,因而不得已将聚合转化率控制在 $20\% \sim 30\%$,导致生产效率低、产品质量难以提高和控制,还需要回收精制大量的溶剂,需要配套建设高处理能力的溶剂回收装置、精馏装置和干燥系统;同时必须严格控制聚合体系中的水和氧含量在十几个 ppm 甚至更低,才可能合成高分子量的丁基橡胶。因此现有的通过阳离子聚合制备异烯烃聚合物(如丁基橡胶)的工艺流程复杂,对设备与原料要求苛刻,生产成本低。当前类似的阳离子聚合体系采用的是纯有机溶剂作为反应介质,其中要求有机溶剂中的水含量低于十几个 ppm。因此,在目前的阳离子聚合的工业生产中,一直沿用传统的阳离子聚合原理、方法及配套的聚合工艺流程,需要极其严格的干燥脱水及脱氧工序来使得聚合反应体系及原料达到几乎无氧、无水的苛刻反应条件,并要求在高纯惰性气体保护下进行操作,使得聚合工艺及流程极其复杂,操作条件要求苛刻,设备投资高,生产成本低,技术难度大,化工过程单元多。

[0003] 在制备丁基橡胶过程中,由于有机溶剂的传热效果相对差,特别对于粘度大的溶液聚合体系,瞬间的大量反应热,通常需要大量的乙烯蒸发量才能撤移,从而需要复杂结构的反应器以及很大的乙烯制冷剂循环量,使得制冷系统庞大复杂。CN101423579A 还公开了一种更低温度的 LNG(液化天然气,压力 $0.1 \sim 10\text{MPa}$,温度 $-162 \sim -150^{\circ}\text{C}$)冷能用于丁基橡胶合成的系统和方法,但制冷系统复杂,且难以调节和控制。

[0004] 若采用环境友好的水作为阳离子聚合的反应介质,则可简化工艺流程,降低对设备和反应条件的要求,节约生产成本并且改善传热传质等。因此,采用含水介质作为阳离子

聚合的反应介质具有重要意义。

[0005] 近年来,以水为反应介质的阳离子聚合反应引起了人们的广泛关注。但是,在含水的反应介质中进行乙烯基单体阳离子聚合的现有技术中,存在着引发体系成本高、工艺流程复杂、聚合反应效率低、聚合产物分子量低等技术现状与难题,且需要使用价格昂贵的或者特殊制备的路易斯酸作为共引发剂。现有技术的这些问题可参见:W02004094481A2、W02004094486A1、JP 10130315、JP11080221、Kostjuk S.V. 和 Ganachaud F. 在《Macromolecules》的第 39 卷上发表的文章“Cationic Polymerization of Styrene in Solution and Aqueous Suspension Using $B(C_6F_5)_3$ as a Water-Tolerant Lewis Acid”、Radchenko A.V., Kostjuk S.V. 和 Vasilenko I.V. 等在 2007 年的《European Polymer Journal》第 43 卷上发表的文章“Controlled/living cationic polymerization of styrene with $BF_3 \cdot OEt_2$ as a coinitiator in the presence of water: Improvements and limitations”、2008 年, Kostjuk S.V., Radchenko A.V. 和 Ganachaud F. 在《Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry》第 46 卷上发表的文章“Controlled Cationic Polymerization of Cyclopentadiene with $B(C_6F_5)_3$ as a Coinitiator in the Presence of Water”。为此,开发新的活性高的、价格低廉的、原料可直接从商业途径获得的、且使用简单方便的引发体系及聚合方法,是解决在含水介质中进行阳离子聚合的现有技术难题的关键,能为简化工艺流程、提高聚合反应效率、合成高分子量聚合产物及降低成本等创造条件。而关于直接使用 $AlCl_3$ 、 $AlRCl_2$ 、 BF_3 、 $TiCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 等常见路易斯酸共引发可阳离子聚合的单体在含有水的反应介质中或者甚至完全为水的反应介质中进行阳离子聚合的工艺及流程,至今尚无报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种用于乙烯基单体进行阳离子聚合的聚合工艺以及由该工艺得到的相应聚合物,以克服现有技术中一个或多个缺点。本发明的目的特别是提供一种用于在含水反应介质中使用本发明的引发体系引发乙烯基单体进行阳离子均聚合或共聚合的聚合工艺。本发明的这些以及其他目的借助于在此描述的本发明的技术方案得以实现。

[0007] 本发明的技术方案包括:

[0008] 技术方案 1. 一种阳离子聚合的聚合方法,其特征在于所述聚合方法包括以下步骤:

[0009] (1) 形成包括以下组分的聚合体系:

[0010] 由引发剂、添加剂、路易斯酸和任选的稀释溶剂组成的引发体系;

[0011] 含水的反应介质;

[0012] 异烯烃单体和任选的可共聚单体;和

[0013] 任选的分散剂;

[0014] (2) 使步骤 (1) 形成的聚合体系聚合,从而得到异烯烃单体的均聚物或异烯烃单体和任选的可共聚单体的共聚物。

[0015] 技术方案 2. 技术方案 1 的聚合方法,其特征在于步骤 (1) 包括:

[0016] 首先形成引发体系,然后将形成的引发体系与异烯烃单体、任选的可共聚单体、含

水反应介质和任选的分散剂混合 ;或

[0017] 将引发剂、添加剂、路易斯酸和任选的稀释溶剂中的一种或多种直接与异烯烃单体、任选的可共聚单体、含水反应介质和任选的分散剂混合。

[0018] 技术方案 3. 技术方案 2 的聚合方法,其特征在于形成引发体系包括:

[0019] 将引发剂、添加剂、路易斯酸和任选的稀释溶剂混合 ;或

[0020] 先将引发剂和路易斯酸混合后再与添加剂混合 ;或

[0021] 先将添加剂和路易斯酸混合后再与引发剂混合。

[0022] 技术方案 4. 技术方案 2 的聚合方法,其特征在于包括:

[0023] 将引发剂直接加入异烯烃单体、任选的可共聚单体和含水反应介质的混合物中 ;或

[0024] 将部分引发剂加入到异烯烃单体、任选的可共聚单体和含水反应介质的混合物中,其余部分的引发剂与添加剂和路易斯酸混合之后加入聚合体系。

[0025] 技术方案 5. 技术方案 3 的聚合方法,其特征在于:

[0026] 所述引发体系可使用稀释溶剂,如含水反应介质中的有机溶剂,配制成混合物的溶液后使用,或可在无稀释溶剂的条件下直接使用。

[0027] 技术方案 6. 技术方案 1-5 任何一项的聚合方法,其特征在于:

[0028] 所述聚合方法为间歇聚合方法、半连续聚合方法或连续聚合方法。

[0029] 技术方案 7. 技术方案 1-6 任何一项的聚合方法,其特征在于:

[0030] 所述异烯烃单体选自具有如下结构通式的化合物:

[0031] $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{R}^2$

[0032] 其中 R^1 表示 H 、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基,优选甲基; R^2 表示 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基或者 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 的环烷基 ;和 / 或

[0033] 所述可共聚单体选自共轭或者非共轭 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 二烯烃、乙烯基芳烃化合物和共轭或者非共轭 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 二烯烃与乙烯基芳烃的组合。

[0034] 技术方案 8. 技术方案 1-7 任何一项的聚合方法,其特征在于:

[0035] 所述含水反应介质不含有卤代烃。

[0036] 技术方案 9. 技术方案 1-8 任何一项的聚合方法,其特征在于:

[0037] 所述聚合体系在聚合前、聚合过程中和 / 或聚合后呈均匀分散状态,优选粒径为 $1\ \mu\text{m} \sim 3000\ \mu\text{m}$ 。

[0038] 技术方案 10. 由技术方案 1-9 任何一项的聚合方法制备的异烯烃单体的均聚物或异烯烃单体和任选的可共聚单体的共聚物。

[0039] 本发明更具体地涉及异烯烃聚合物及其制备工艺。本发明特别涉及一种在含水反应介质中使异烯烃单体进行阳离子聚合的聚合工艺以及由该工艺得到的异烯烃聚合物。在一个具体实施方案中,本发明涉及异烯烃单体进行阳离子聚合的聚合工艺及由此得到的异烯烃均聚物。在另一个具体实施方案中,本发明涉及异烯烃与共轭二烯烃和 / 或苯乙烯类单体进行阳离子共聚合的聚合工艺及由此得到的异烯烃共聚物。

[0040] 本发明的详细描述

[0041] 本发明提供了一种乙烯基单体在含水反应介质中进行阳离子聚合所用的引发体系。

[0042] 本发明提供了一种包括本发明引发体系、乙烯基单体、含水反应介质及任选的分散剂的阳离子聚合体系。

[0043] 本发明提供了一种使用本发明引发体系使乙烯基单体在含水反应介质中进行阳离子聚合的聚合工艺。

[0044] 本发明提供了一种使用本发明引发体系使乙烯基单体在含水反应介质中且不使用卤代烃有机介质进行阳离子聚合的聚合工艺。

[0045] 本发明提供了一种使用本发明引发体系使乙烯基单体在完全为水的反应介质中进行阳离子聚合的聚合工艺。

[0046] 本发明提供了一种借助于本发明引发体系使乙烯基单体在含水反应介质中聚合制备的聚合物或共聚物。

[0047] 以下对本发明的具体描述适用于上述本发明的各个方面。

[0048] 1. 引发体系

[0049] 本发明的引发体系为在含水反应介质中引发可阳离子聚合的单体进行阳离子聚合的引发体系。本发明的引发体系包含引发剂、路易斯酸、添加剂及任选的稀释溶剂。

[0050] (1) 引发剂

[0051] 引发剂选自能够提供阳离子源的化合物,更具体地引发剂选自能够提供质子的化合物,或选自能够提供碳正离子的有机叔烷基或芳烷基官能团化合物,或选自卤化氢与单体的加成物,或这些物质的混合物;优选选自能够提供质子的化合物和/或卤化氢与单体的加成物。

[0052] 其中,所述能够提供质子的化合物选自 H_2O 、卤化氢、质子酸、羧酸、醇、酚中的至少一种;更为具体的,所述能够提供质子的化合物选自 H_2O 、卤化氢、质子酸、含 $C_1 \sim C_{14}$ 的烷基、芳基 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基芳基的有机羧酸、苯酚、单 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基取代或多 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基取代的苯酚、含 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基、芳基 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基的醇中的一种或多种。所述芳基或含有芳基的基团中的芳基可以例如是苯基或萘基。在本发明中,反应介质中的水也可以部分起到引发剂的作用。

[0053] 所述的卤化氢与单体的加成物优选选自异丁烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯或乙烯基醚与 HCl 、 HBr 或 HI 的加成产物。

[0054] 所述有机叔烷基或芳烷基官能团化合物选自含有叔烷基或芳烷基的酯、醇、醚、过氧化物、环氧化物或者卤化物(例如氯化物)、苄基卤化物(例如苄基氯化物)或单 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基取代或多 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基取代的苄基卤化物(例如苄基氯化物)中的一种或多种。

[0055] 引发剂与单体的摩尔比为 $(1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-1}) : 1$ 、优选 $(1.5 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-1}) : 1$ 或 $(2 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-1}) : 1$ 、更优选 $(2.2 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-1}) : 1$ 或 $(2.4 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-1}) : 1$ 。

[0056] (2) 路易斯酸

[0057] 所述的路易斯酸为金属卤化物或有机金属卤化物。

[0058] 所述的路易斯酸可以选自符合结构通式 MX_n 或 $YR_{n-m}X_m$ 的物质中的一种或多种的混合物,其中, M 选自 B 、 Al 、 Sn 、 Ti 、 Fe 、 Sb 或 Zn ; X 选自 F 、 Cl 或 Br ; n 选自 2 、 3 、 4 或 5 ; m 选自 1 、 2 或 3 ; Y 选自 Al 、 Sn 、 Ti 或 Zn ; R 选自含有或者不含有卤素取代基的烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基;其中烷基或含有烷基的基团中的烷基例如是 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基,例如 $C_1 \sim C_6$ 的

烷基,其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以例如是苯基或萘基。

[0059] 所述的 MX_n 型化合物优选自 BF_3 、 BCl_3 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $ZnCl_2$ 中的一种或多种;所述的 YR_nX_m 型化合物优选自 $Al(C_2H_5)Cl_2$ 、 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 、 $Al(i-C_4H_9)Cl_2$ 、 $Al(i-C_4H_9)_2Cl$ 、倍半乙基氯化铝、倍半异丁基氯化铝、 $Sn(C_2H_5)Cl_3$ 、 $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Sn(C_2H_5)_3Cl$ 、 $Zn(C_2H_5)Cl$ 中的一种或多种。

[0060] 所述的路易斯酸与单体的摩尔比为 $(9.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-1}) : 1$, 优选 $(1.0 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-1}) : 1$, 更优选 $(1.5 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-1}) : 1$, 更优选 $(2.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-1}) : 1$, 更优选 $(2.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-1}) : 1$ 。

[0061] (3) 添加剂

[0062] 所述的添加剂可以选自含氮、氧、硫、磷原子的有机化合物中的至少一种,优选其结构通式为 $R-X-Y$ 。

[0063] 其中, R 的结构部分选自含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基,优选含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、苯基、苯基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基;其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以例如是苯基或萘基。

[0064] X 的结构中要求至少含有 O 原子、N 原子、S 原子或 P 原子中的一种,其结构优选自 $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-P-$ 、 $-PO-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-PO_4-$ 、 $-PS-$ 中的一种;更优选 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-P-$ 、 $-PO-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-PO_4-$ 、 $-PS-$ 中的一种;

[0065] Y 的结构选自 H、卤素、含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基,优选自 H、卤素、含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、苯基、苯基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基。 R 与 Y 之间相互独立,也可通过化学键相连,而使分子成环。所述芳基或含有芳基的基团中的芳基可以例如是苯基或萘基。所述的卤素优选选自氯和溴。

[0066] 更为具体的,在现有的已知结构的化合物中,满足上述 $R-X-Y$ 结构的添加剂包括以下种类的化合物:

[0067] 含氧类化合物,优选选自符合下列通式的物质中的至少一种:结构通式为 R_1OR_2 的醚、结构通式为 R_3OH 的醇或酚、结构通式为 R_4COR_5 的酮,或者结构通式为 R_6COOR_7 的酯;其中, $R_1 \sim R_7$ 选自相同或者不同的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基;优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基芳基;其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以例如是苯基或萘基。

[0068] 含氮类化合物,优选选自符合下列通式的物质中的至少一种:结构通式为 $R_8R_9R_{10}N$ 的胺,或者结构通式为 $R_{11}CONR_{12}R_{13}$ 的酰胺;其中, R_{13} 选自相同或者不同的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基,优选相同或者不同的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基芳基; $R_8 \sim R_{12}$ 选自 H、相同或者不同的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基或芳基,优选 H、相同或者不同的 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基、芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基。其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以为苯基或萘基。

[0069] 含硫类化合物,优选选自符合下列通式的物质中的至少一种:硫醚类($R_{14}-S-R_{15}$)、砜类($R_{16}R_{17}SO_2$)、亚砜类($R_{18}R_{19}SO$)化合物或它们的衍生物;其中, $R_{14} \sim R_{19}$ 为分别独立表示含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基,或是分别由 R_{14} 与 R_{15} 、 R_{16} 与 R_{17} 或 R_{18} 与 R_{19} 键合形成的 $C_4 \sim C_{20}$ 亚烷基或亚环烷基;优选含有或者不含有卤素或硝基取代基的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基芳基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基,或是分别由 R_{14} 与 R_{15} 、 R_{16} 与 R_{17} 或 R_{18} 与 R_{19} 键合形成的 $C_4 \sim C_{12}$ 亚烷基或亚环烷基。其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以为苯基或萘基。

[0070] 含磷类化合物,优选选自符合下列通式的物质中的至少一种:膦类($R_{20}PR_{21}R_{22}$)、氧化膦类($R_{23}R_{24}R_{25}PO$)、磷酸酯类($R_{26}R_{27}R_{28}PO_4$)、亚磷酸酯类($R_{29}R_{30}R_{31}PO_3$);其中, R_{20} 、 R_{23} 、 R_{26} 、 R_{29} 可表示为H、卤素、含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基,优选H、卤素、含有或者不含有卤素或硝基取代基的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基芳基; R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{27} 、 R_{28} 为分别独立表示含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基,优选含有或者不含有卤素或硝基取代基的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基芳基。其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以例如是苯基或萘基。所述的卤素优选选自氯和溴。

[0071] 含硫磷类有机化合物,优选选自结构通式为 $R_{30}PSR_{31}R_{32}$ 及其衍生物中的至少一种;其中, R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 为分别独立表示H、卤素、含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基,优选H、卤素、含有或者不含有卤素或硝基取代基的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基芳基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基。其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以为苯基或萘基。所述的卤素优选选自氯和溴。

[0072] 在一个实施方案中,所述添加剂可以为结构通式为 R_1-X-Y 的化合物或其混合物,其中:

[0073] R_1 选自 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基、卤素取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、卤素取代的芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、取代的芳基或卤素取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基,优选 $C_1 \sim C_8$ 烷基、苯基 $C_1 \sim C_8$ 烷基、苯基、 $C_1 \sim C_8$ 烷基苯基、氯原子取代的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、氯原子取代的苯基 $C_1 \sim C_8$ 烷基、氯原子取代的苯基或氯原子取代的 $C_1 \sim C_8$ 烷基苯基;其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以为苯基或萘基。

[0074] X的结构中至少含有O原子或N原子中的一种,优选结构为-O-、-N-、-CO-、-COO-、-CON-中的一种;更优选结构为-O-、-CO-、-COO-、-CON-中的一种。

[0075] Y选自H、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基、卤素取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、卤素取代的芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、卤素取代的芳基或卤素取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基,优选H、 $C_1 \sim C_8$ 烷基、苯基 $C_1 \sim C_8$ 烷基、苯基或 $C_1 \sim C_8$ 烷基苯基、氯原子取代的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、氯原子取代的苯基 $C_1 \sim C_8$ 烷基、氯原子取代的苯基或氯原子取代的 $C_1 \sim C_8$ 烷基苯基。其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以为苯基或萘基。

[0076] 上述添加剂中的醇类化合物可以选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛

醇、苯甲醇、苯乙醇、苯丙醇、苯丁醇和甲基苯甲醇；醚类化合物可以选自乙醚、丙醚、丁醚、戊醚、己醚、庚醚、辛醚、苯甲醚、苯丙醚、苯丁醚、二苯醚、二甲苯醚、二苄基醚、二氯苯醚和二氯甲基苯醚；酮类化合物可以选自丙酮、丁酮、戊酮、己酮、庚酮、辛酮、苯乙酮、苯丙酮、苯丁酮、苯戊酮和苯己酮；酯类化合物可选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、一氯乙酸乙酯、二氯乙酸乙酯、三氯乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸戊酯、苯甲酸己酯、苯甲酸庚酯、苯甲酸辛酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二丙酯和对苯二甲酸二丁酯。

[0077] 上述添加剂中的胺类化合物可以选自二乙胺、三乙胺、二苯胺、戊胺、二乙基甲基胺、N,N-二甲基己胺、N-甲基丁胺、N,N-二甲基丁胺、N-乙基丁胺、己胺、N-甲基己胺、N-丁基丙胺、庚胺、2-氨基庚烷、3-氨基庚烷、N,N-二丙基乙胺、N,N-二甲基己胺、辛胺、苯胺、苯甲胺、N-甲基苯胺、苯丁胺、N-丁基苯胺、N,N-二乙基苯胺、2,6-二乙基苯胺、三苯胺；酰胺化合物可选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和 N,N-二乙基乙酰胺。

[0078] 在另一实施方案中，所述的添加剂还可以选自含硫有机化合物、含磷有机化合物、含硫磷有机化合物中的一种或多种。

[0079] 更为具体的，所述的含硫有机化合物优选选自硫醚类、砜类、亚砜类化合物或其衍生物中的至少一种；其结构通式依次为 R_1-S-R_2 、 $R_3R_4SO_2$ 、 R_5R_6SO ；其中， $R_1 \sim R_6$ 为分别独立表示含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基，或 $R_1 \sim R_6$ 是与官能团键合形成 $C_4 \sim C_{20}$ 环的亚烷基或芳基取代的亚烷基。其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以为苯基或萘基。

[0080] 其中，比较优选的硫醚类化合物，可选自二乙基硫醚、二丙基硫醚、二异丙基硫醚、二丁基硫醚、二戊基硫醚、二己基硫醚、二庚基硫醚、二苯基硫醚、二萘基硫醚、二蒎基硫醚、二苄基硫醚、二甲苯基硫醚、二氯苯基硫醚、二硝基苯基硫醚、甲基乙基硫醚、甲基丙基硫醚、甲基丁基硫醚、甲基苯基硫醚、乙基苯基硫醚、丙基苯基硫醚、丁基苯基硫醚、环丁基硫醚、环戊基硫醚、环己基硫醚、环庚基硫醚、环十二烷基硫醚；其中，更优选二丙基硫醚、二丁基硫醚、二苯基硫醚、二萘基硫醚、二蒎基硫醚、二苄基硫醚；

[0081] 比较优选的亚砜类化合物，可选自二甲基亚砜、二乙基亚砜、二丙基亚砜、二丁基亚砜、二戊基亚砜、二己基亚砜、二庚基亚砜、二苯基亚砜、二萘基亚砜、二蒎基亚砜、二苄基亚砜、二甲苯基亚砜、二氯苯基亚砜、二硝基苯基亚砜、甲基乙基亚砜、甲基丙基亚砜、甲基丁基亚砜、甲基苯基亚砜、乙基苯基亚砜、丙基苯基亚砜、丁基苯基亚砜、环丁基亚砜、环戊基亚砜、环己基亚砜、环庚基亚砜、异丁基十二烷基亚砜；其中，更优选二甲基亚砜、二丙基亚砜、二丁基亚砜、二苯基亚砜、二萘基亚砜、二蒎基亚砜、二苄基亚砜、二甲苯基亚砜、二氯苯基亚砜；

[0082] 比较优选的砜类化合物，选自二甲基砜、二乙基砜、二丙基砜、二丁基砜、二戊基

砹、二己基砹、二庚基砹、二苯基砹、二萘基砹、二蒽基砹、二苳基砹、二甲苯基砹、二氯苯基砹、二硝基苯基砹、甲基乙基砹、甲基丙基砹、甲基丁基砹、甲基苯基砹、乙基苯基砹、丙基苯基砹、丁基苯基砹、环丁砹、环戊砹、环己砹、环庚砹、环十二烷砹；其中，更优选二甲基砹、二丙基砹、二丁基砹、二苯基砹、二萘基砹、二苳基砹、二甲苯基砹、二氯苯基砹、环丁砹。

[0083] 所述的含磷有机化合物选自有机膦类、有机氧化磷类、有机磷酸酯类、有机亚磷酸酯类化合物或其衍生物中的至少一种；其结构通式依次为 $R_7PR_8R_9$ 、 $R_{10}R_{11}R_{12}PO$ 、 $R_{13}R_{14}R_{15}PO_4$ 、 $R_{16}R_{17}R_{18}PO_3$ ；其中， $R_7 \sim R_{18}$ 中， R_7 、 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{16} 表示 H、卤素、含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基； R_8 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{18} 分别独立表示含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基；其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以例如是苯基或萘基。所述的卤素优选选自氯和溴。

[0084] 其中，比较优选的膦类化合物选自：三乙基膦、三丙基膦、三丁基膦、三戊基膦、三己基膦、三庚基膦、三苯基膦、三萘基膦、三蒽基膦、三苳基膦、三甲苯基膦、三氯苯基膦、三硝基苯基膦、二甲基膦、二乙基膦、二丙基膦、二丁基膦、二戊基膦、二己基膦、二庚基膦、二苯基膦、二苯基氯化膦、二萘基膦、二蒽基膦、二苳基膦、二甲苯基膦、甲基二苯基膦、乙基二苯基膦、丙基二苯基膦、丁基二苯基膦、三丁氧基膦、三苯氧基膦；其中，更优选三丙基膦、三丁基膦、三苯基膦、三萘基膦、三苳基膦、三甲苯基膦、三氯苯基膦；

[0085] 比较优选的氧化磷类物质，可选自三甲基氧化磷、三乙基氧化磷、三丙基氧化磷、三丁基氧化磷、三戊基氧化磷、三己基氧化磷、三庚基氧化磷、三苯基氧化磷、三萘基氧化磷、三蒽基氧化磷、三苳基氧化磷、三甲苯基氧化磷、三氯苯基氧化磷、三硝基苯基氧化磷、二甲基氧化磷、二甲基氯氧化磷、二乙基氧化磷、二丙基氧化磷、二丁基氧化磷、二戊基氧化磷、二己基氧化磷、二庚基氧化磷、二苯基氧化磷、二萘基氧化磷、二蒽基氧化磷、二苳基氧化磷、二甲苯基氧化磷、二氯苯基氧化磷、二硝基苯基氧化磷、甲基二苯基氧化磷、乙基二苯基氧化磷、丙基二苯基氧化磷、丁基二苯基氧化磷；其中，更优选三甲基氧化磷、三丙基氧化磷、三丁基氧化磷、三苯基氧化磷、三萘基氧化磷、三蒽基氧化磷、三苳基氧化磷、三甲苯基氧化磷、三氯苯基氧化磷、二苯基氧化磷、二苯基氯氧化磷；

[0086] 比较优选的磷酸酯类化合物，可选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸三己酯、磷酸三庚酯、磷酸三苯酯、磷酸三萘酯、磷酸三蒽酯、磷酸三苳酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三氯苯酯、磷酸三硝基苯酯、磷酸二甲酯、氯磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二丙酯、磷酸二丁酯、磷酸二戊酯、磷酸二己酯、磷酸二庚酯、磷酸二苯酯、磷酸二萘酯、磷酸二蒽酯、磷酸二苳酯、磷酸二甲苯酯、磷酸二氯苯酯、磷酸二硝基苯酯、磷酸甲基二苯酯、磷酸乙基二苯酯、磷酸丙基二苯酯、磷酸丁基二苯酯；其中，更优选磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁基酯、磷酸三苯酯、磷酸三苳酯；

[0087] 比较优选的亚磷酸酯类化合物，可选自亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三戊酯、亚磷酸三己酯、亚磷酸三庚酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三萘酯、亚磷酸三苳酯、亚磷酸三甲苯酯、亚磷酸三氯苯酯、亚磷酸三硝基苯酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丙酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二戊酯、亚磷酸二己酯、亚磷酸二庚酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸二苳酯、亚磷酸二甲苯酯、亚磷酸二氯苯酯、亚磷酸二硝基苯酯、亚磷酸甲基二苯酯、亚磷酸乙基二苯酯、亚磷酸丙基二苯酯、亚磷酸丁基二苯酯；其中，

更优选亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三苄酯。

[0088] 所述的硫磷有机化合物选自结构通式为 $R_{19}PSR_{20}R_{21}$ 及其衍生物中的至少一种；其中， R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 分别独立表示 H、卤素、相同或者不同的含有或者不含有卤素或硝基取代基的直链或支链或环状的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、芳氧基或芳基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基；其中芳基或含有芳基的基团中的芳基可以例如是苯基或萘基。所述的卤素优选选自氯和溴。

[0089] 比较优选的含硫磷的有机化合物，可选自三甲基硫化磷、三乙基硫化磷、三乙氧基硫化磷、三丙基硫化磷、三丁基硫化磷、三丁氧基硫化磷、三苯基硫化磷、三苯氧基硫化磷、甲基二苯基硫化磷、乙基二苯基硫化磷、三萘基硫化磷、三蒎基硫化磷、三苄基硫化磷、三甲苯基硫化磷、三氯苯基硫化磷、三硝基苯基硫化磷、二甲基硫化磷、二乙基硫化磷、二甲基硫代磷酸氯；其中，更优选三甲基硫化磷、三乙基硫化磷、三苯基硫化磷。

[0090] 所述的添加剂可以是多种上述化合物的混合物。

[0091] 所述的添加剂与单体的摩尔比为 $(1 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-1}) : 1$ 、优选 $(2.0 \times 10^{-4} \sim 4.5 \times 10^{-1}) : 1$ 或 $(2.5 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-1}) : 1$ 、优选 $(2.8 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}) : 1$ 、更优选 $(3.3 \times 10^{-3} \sim 2.8 \times 10^{-1}) : 1$ 。

[0092] (4) 任选的稀释溶剂

[0093] 稀释溶剂可以是任何能够与本发明引发体系的其他组分混合形成溶液或分散体的有机或无机溶剂。优选有机溶剂；所述有机溶剂选自烷烃、环烷烃、芳烃或卤代烃中的任意一种或多种的混合物。卤代烃可以例如是卤代烷烃、卤代环烷烃或卤代芳烃。芳烃可以例如是苯、单取代或者多取代的烷基苯。

[0094] 在一个实施方案中，稀释溶剂可以是本文所述的含水反应介质中的有机溶剂。

[0095] 该引发体系可以在聚合反应体系中即时形成，也可以在聚合反应前预先制备形成。该引发体系可采用多种方法进行制备，使用方便，如：将引发剂、添加剂、路易斯酸三者按不同加料方式混合后直接使用或反应一段时间后使用；或者先将引发剂和路易斯酸混合后再与添加剂混合，可直接使用或混合一段时间后使用；或者先将添加剂和路易斯酸混合后直接使用或反应一段时间后与引发剂配合使用，引发剂可加入添加剂和路易斯酸的混合物中，也可直接加入单体与反应介质的混合物中，即时形成引发体系；或者可将部分引发剂先加入到单体 / 反应介质混合物中，另外部分的引发剂与添加剂和路易斯酸进行混合，可直接使用或混合一段时间后使用。上述各组分的混合或反应的温度可在 $-90^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内。该引发体系可在稀释溶剂条件下配置使用，也可在无稀释溶剂条件下直接使用。任选的稀释溶剂可以在任何时候加入引发体系的其他组分中或这些组分的任何混合物中。该引发体系还具有储存稳定性的优点，甚至在放置几天或几个月后仍可保持引发活性。

[0096] 在本发明聚合方法中，所述的引发剂、路易斯酸或添加剂可直接使用，也可使用所述的稀释溶剂配制成混合物的溶液后使用。

[0097] 2. 单体

[0098] 本发明的异烯烃聚合物包括异烯烃单体的均聚物和异烯烃单体与可共聚单体的共聚物。

[0099] 异烯烃单体

[0100] 本发明中使用的异烯烃单体是本领域中常用的各种异烯烃单体,例如 US5668232A 中公开的异烯烃单体,在此将该专利全文引入。

[0101] 本发明中优选使用具有如下结构通式的异烯烃单体:

[0102] $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{R}^2$

[0103] 其中 R^1 表示 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基,优选甲基; R^2 表示 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基或者 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 的环烷基。

[0104] 优选的异烯烃选自异丁烯、2-甲基丁烯、3-甲基丁烯、2-甲基-戊烯、3-甲基-戊烯、4-甲基戊烯或 β -蒎烯(可参见 US4269955,US4154916);更优选异丁烯、2-甲基丁烯、2-甲基-戊烯。

[0105] 可共聚单体

[0106] 本发明中使用的可共聚单体包括单或多不饱和的有机化合物,例如可选自共轭或者不共轭 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的二烯烃,例如 US5668232A 中公开的那些,及乙烯基芳烃,例如 US200400149A1 中公开的那些,或 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的二烯烃与乙烯基芳烃的组合。

[0107] 所述 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的二烯烃优选选自丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、间戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2,4-二甲基-1,3-丁二烯、环戊二烯、甲基环戊二烯、1,3-环己二烯、二甲基富烯、苧烯和月桂烯中的一种或多种。更优选二烯烃选自 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 的共轭或者不共轭的二烯烃,特别是 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 的共轭二烯烃,尤其是例如:异戊二烯、间戊二烯、环戊二烯和 2,3-二甲基丁二烯中的一种或多种,更优选异戊二烯。

[0108] 乙烯基芳烃优选选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、对-氯甲基苯乙烯、对-甲氧基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、对-叔丁氧基苯乙烯、对-乙烯基苯乙烯、茚;更优选选自苯乙烯、对-甲基苯乙烯、对-氯甲基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、对-乙烯基苯乙烯;更优选对-甲基苯乙烯、对-乙烯基苯乙烯和对-叔丁基苯乙烯中的一种或多种。

[0109] 在制备本发明的共聚物时,可以使用任何以上定义的异烯烃和可共聚单体的组合。优选的组合可以例如是:异丁烯和异戊二烯;异丁烯和间戊二烯;异丁烯和环戊二烯;异丁烯和对-甲基苯乙烯;异丁烯和对-叔丁基苯乙烯、异丁烯和对-乙烯基苯乙烯。更优选的组合可以例如是:异丁烯和异戊二烯;异丁烯和对-甲基苯乙烯;异丁烯和对-乙烯基苯乙烯。

[0110] 所述的单体可以直接使用或者用稀释溶剂配制成溶液后使用。所述的稀释溶剂可以为所述的反应介质中的有机溶剂,选自烯烃、烷烃或环烷烃(如乙烯、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、石油醚)或卤代烃中的一种或几种组成的混合溶剂。

[0111] 本发明所述的聚合反应包括上述单体的均聚合和共聚合反应。在聚合反应体系中,单体的浓度可以例如是 $0.4\text{mol/L} \sim 7.0\text{mol/L}$ 。

[0112] 3. 含水反应介质

[0113] 本发明的含水反应介质为含有有机溶剂与水的混合反应介质或者主要为水的反应介质或者完全为水的反应介质。在含水反应介质中,优选水占反应介质的体积分数为 $3.5\% \sim 100\%$,更优选 $5\% \sim 100\%$ 。

[0114] 所述有机溶剂选自烯烃、烷烃、环烷烃、芳烃或卤代烃中的任意一种或多种的混合物。优选,所述的有机溶剂选自直链或支链或环状的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烯烃、烷烃、环烷烃、芳烃或

卤代烃中的至少一种,优选自 $C_2 \sim C_3$ 的烯烃、 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷烃、 $C_3 \sim C_{12}$ 环烷烃、芳烃或其卤代物中的至少一种。更为具体的,所述的烯烃例如为乙烯;所述有机溶剂选自乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、石油醚、环己烷、甲基环己烷及它们的异构体以及它们的卤代物。在本发明特定的实施方案中,所述含水反应介质可不含有卤代烃。

[0115] 优选,本发明的含水反应介质中的水与可阳离子聚合单体、例如乙烯基单体的体积比为 $(0.03 \sim 25) : 1$ 、优选 $(0.04 \sim 23) : 1$ 、优选为 $(0.05 \sim 21) : 1$,更优选为 $(0.05 \sim 19) : 1$ 。

[0116] 在本发明聚合反应体系中,所述的有机溶剂与单体的体积比可以为 $(0 \sim 12) : 1$,优选 $(0 \sim 10) : 1$ 。

[0117] 所述的反应介质中还可另外含有可溶于水的化合物。所述的可溶于水的化合物选自碱金属的盐类 IAP 或铵盐、无机质子酸、有机酸等离子化合物或醇中的一种或多种。其中,其中 IA 为碱金属锂、钠或钾,P 为氯或溴或酸根。所述的碱金属的盐或铵盐化合物优选选自氯化钠、氯化锂、氯化钾、溴化钾、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、三甲基十六烷基溴化铵中的一种或多种;所述的无机质子酸优选选自硫酸、盐酸或者氟硼酸中的一种或多种;所述的有机酸优选包括 $C_1 \sim C_5$ 的饱和或不饱和的酸的一种或多种,例如:甲酸、乙酸;所述的醇优选选自 $C_1 \sim C_5$ 的饱和或不饱和的醇的一种或多种,包括单元醇或多元醇,如:甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇。所述的可溶于水的化合物与单体的质量比为 $(0 \sim 8.0) : 1$,优选 $(0 \sim 6.5) : 1$ 。例如,所述的反应介质中碱金属盐或铵盐或质子酸或它们的混合物与可阳离子聚合的单体、例如乙烯基单体的质量比为 $0 \sim 6.2 : 1$ 。该化合物可降低反应介质的凝固点,使反应在更低的温度下进行。

[0118] 4. 分散剂

[0119] 本发明的方法使得聚合反应体系在聚合反应过程中都呈现为分散均匀状态的非均相聚合体系,从而提高反应效率和产品质量,并获得高转化率、高分子量的聚合物产物,突破现有的技术难点。

[0120] 本发明所述的阳离子聚合方法,其聚合反应体系包括反应介质、单体、引发剂、路易斯酸、添加剂、任选的稀释溶剂和任选的分散剂,单体通过阳离子均聚或共聚合反应得到相应的均聚物或共聚物。

[0121] 所述的分散剂选自两亲性化合物中的至少一种。

[0122] 本发明所述的分散剂为两亲性化合物,其结构通式为 W-O。其中,W 为选自羟基、羧基、烷氧基、酯基、铵根离子、硫酸根离子、苯磺酸根离子中的一种或几种的亲水基团;O 为选自含有或者不含有卤素或硝基衍生取代的 $C_6 \sim C_{20}$ 的烷基、芳基、芳基 $C_6 \sim C_{20}$ 烷基或 $C_6 \sim C_{20}$ 烷基芳基的亲油基团;如果存在,所述分散剂与单体的质量比为 $(0 \sim 0.4)$ 。优选 $(1.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-1}) : 1$ 或优选 $(2.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-1})$ 。

[0123] 在具体实施中,比较优选的分散剂选自醇、酸、烷基苯磺酸盐、脂肪酸酯磺酸盐、烷基硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基胺、失水山梨醇脂肪酸酯及其环氧乙醇加成产物、烷基卤化铵中的至少一种。更为优选的实例包括:十二烷基三甲基溴化铵、辛烷基酚聚氧乙烯醚、十六烷基醇、油酸、失水山梨醇单硬脂酸酯、失水山梨醇油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯中的至少一种。

[0124] 在实际应用中,分散剂的用量取决于分散剂的种类、添加剂的种类与用量、路易斯

酸种类与用量、单体的种类与用量、有机溶剂的种类与用量以及反应介质中水的含量。对于同一种分散剂及已确定的聚合反应体系,若所述分散剂用量过少,起不到均匀分散和稳定聚合反应体系的效果;若所述分散剂用量过多,则虽可以起到好的分散效果,但同时也增加成本、增加后处理工序及产物分离净化的难度。采用本发明所述的分散剂,可以达到在含水的反应介质中进行所述单体的阳离子聚合,聚合反应体系呈现均匀分散的效果,有利于提高传热和传质效果,同时有利于提高聚合体系中的温度分布的均匀性,特别是可以达到提高聚合转化率和产物的分子量,这些效果是现有技术所不及的。

[0125] 5. 聚合工艺

[0126] 本发明提供一种采用上述引发体系在含水的反应介质中引发单体进行阳离子聚合的方法。

[0127] 所述聚合方法中,其聚合反应体系包括:反应介质、单体、引发体系、任选的稀释溶剂和任选的分散剂。所述的可阳离子聚合的单体,通过所述的引发体系,在含水的反应介质中,进行阳离子均聚或共聚合反应,得到相应的均聚物或共聚物。聚合反应过程,可以采用间歇聚合方式进行,也可以采用连续聚合方式或半连续聚合方式进行。

[0128] 本发明所述的阳离子聚合反应,可在 $-120^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 条件下进行,优选反应温度为 $-90^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$,更优选反应温度为 $-75^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

[0129] 聚合反应时间与单体聚合转化率、聚合反应条件、生产效率等因素有关,本发明所述的阳离子聚合时间可以例如为 $0.1\text{min} \sim 120\text{min}$ 。

[0130] 本发明所述的阳离子聚合工艺与流程,其特征在于使用本发明引发体系使乙烯基单体在含水的反应介质中进行阳离子聚合,反应体系呈现均匀分散状态。

[0131] 本发明所述的阳离子聚合工艺与流程,其特征还在于使用本发明引发体系使乙烯基单体在含水反应介质中且不使用卤代烃有机介质进行阳离子聚合,反应体系呈现均匀分散状态。

[0132] 本发明所述的阳离子聚合工艺与流程,其特征在于使用本发明引发体系可以使乙烯基单体在完全为水的反应介质中进行阳离子聚合的聚合工艺与流程,反应体系呈现均匀分散状态。

[0133] 本发明所述的聚合工艺可以在常规反应器进行,例如在搅拌反应器中进行或在搅拌混合均匀后在湍流反应器中进行。

[0134] 与现有技术不同,本发明所述的聚合反应工艺及流程中,无需高纯惰性气体保护的管线、设备及流程。

[0135] 本发明的阳离子聚合工艺,反应体系中聚合物粒子分散均匀稳定,不易凝聚,单体聚合转化率和聚合物的分子量大小、分子量分布可在较宽范围内调节。聚合反应速率快,反应效率高,1h 内即可使转化率达 80%。

[0136] 与现有技术不同,本发明的加有分散剂的聚合方法不仅可以获得均匀分散的聚合反应体系,粒子细小,直径在 $1\mu\text{m} \sim 3000\mu\text{m}$ 范围,而且有利于提高聚合体系的传质传热效果,甚至可以达到提高单体聚合的转化率和聚合产物的分子量,降低聚合产物的分子量分布的效果。采用本发明的方法,可使聚合体系呈现均匀分散的状态,即使在提高聚合物浓度或升高聚合温度的情况下,也是均匀分散的,可达到同时提高生产效率和降低能耗的目的。采用本发明的方法,还可以进一步通过提高单体浓度和提高聚合转化率,从而可提高装置

的生产效率,降低生产成本。特别是,与现有工业化的 -100°C 聚合技术工艺相比,采用本发明技术,在 -60°C 下聚合,就可以获得分子量高达 6×10^5 以上的异丁烯聚合物,因而达到节能降耗的目标。

[0137] 本发明提供了一个经济并且易实施的方法,可在外加引发剂或直接采用水为引发剂(可不需要外加其它结构的引发剂)下,采用由引发剂、常用的 Lewis 酸与合适的添加剂通过即时形成或预先制备形成的引发体系,可引发乙烯基单体含水相反应介质体系中进行阳离子聚合。通过控制聚合条件,能合成低、中、高不同分子量的聚合产物。特别是利用本发明技术,还可以提高聚合产物的分子量,可达到 1×10^6 左右,明显优于现有技术,解决水相中阳离子聚合产物分子量偏低的技术难题。

[0138] 本发明提供的聚合方法既可以简化聚合反应工艺和流程,又可以降低成本,使用水为反应介质,对环境友好,具有可观的商业应用前景。以丁基橡胶生产为例,采用本发明中的一个技术方案后,改进的工艺流程可以图 1 进行简要描述。与现有相应的聚合工艺技术进行对比,可见本发明大大简化了工艺流程,减少了溶剂的使用、回收系统及设备,甚至不需要卤代烷烃溶剂,甚至还可以省去有机溶剂的使用,从而明显减少了设备数量,提高了生产效率,降低了生产成本。

[0139] 本发明突出的优点是:

[0140] 1. 可以将常规的 Lewis 酸用于在含水的反应介质中甚至全部为水的反应介质中进行的阳离子聚合工艺;

[0141] 2. 使用含水的反应介质,聚合反应过程中体系分散效果良好,水介质的传热效率高,提高传热效率,降低冷能消耗,节能减排,降低生产成本;并有利于提高聚合体系中的温度分布的均匀性,从而有利于稳定生产和控制产品的质量;

[0142] 3. 采用本发明技术,可以达到不使用现有技术中使用的卤代烷烃,例如氯甲烷,具备以下优势:

[0143] (1) 采用环境友好的、廉价的水替代环境不友好的、价格较高的卤代烃,明显降低原料成本;

[0144] (2) 消除使用环境不友好的卤代烃物质可能导致的环境污染;

[0145] (3) 简化工艺流程,去除氯甲烷的储罐、精馏、回收、干燥等化工单元;

[0146] (4) 免去相应设备建造及运行费用,减少设备投资和节能降耗;

[0147] (5) 消除卤代烃在后处理过程中产生的对设备的严重腐蚀和尾气对环境污染的现象。

[0148] 4. 实现提高单体进料量,提高聚合物在反应体系中的量,在同样体积的装置中生产出更大量的产品,进而提高生产效率,从另一角度也可达到降低生产成本的目的;

[0149] 5. 可在适当提高聚合温度(如 -60°C)的条件下进行聚合反应,减少了制冷系统的负荷,降低冷源消耗,降低能耗和物耗;

[0150] 6. 在使用烷烃或环烷烃为含水的反应介质中的有机溶剂的条件下,获得了分散均匀的非均相聚合体系,改变了聚合工艺,从而克服了现有溶液聚合工艺的缺点和问题,提高了传热传质效果,提高了产品质量,提高了单体聚合转化率和生产效率;

[0151] 7. 采用本发明,实现了乙烯基单体在完全水相介质中的阳离子聚合,省去了溶剂储罐、干燥精制系统、分离回收系统,同时节省了相应设备的占地与建设投资,省去了相应

的工艺流程,降低了物耗、能耗,节约了生产成本。

具体实施方式

[0152] 本发明用以下的实施例进行说明,并不构成对本发明范围或实施方法的限制。

[0153] 以下实施例中,使用了本领域常用技术手段测量产物的物化参数:凝胶渗透色谱仪(GPC)测定产物的数均、重均、峰位分子量和分子量分布。分子量用重均分子量(M_w)来表示,分子量分布用分布指数(M_w/M_n)来表示,测量条件均采用25℃条件下测定,以四氢呋喃为流动相,流速1mL/min;使用重庆光学仪器厂XSZ-HS₃型相差显微镜观察聚合体系微观形态;聚合物的微观结构与组成含量则用¹H-NMR测定,以CDCl₃为溶剂,TMS为内标。

[0154] 实施例1

[0155] -60℃下,向聚合反应器中加入水、5g LiCl、0.26g NaCl、0.1g 失水山梨醇单油酸酯和异丁烯,总体积为35mL,反应介质中水的体积分数为100%,反应体系中异丁烯浓度为5mol/L。加入含有水、三苯基硫化磷、二叔丁基对枯基过氧化物、AlCl₃的引发体系溶液(水:二叔丁基对枯基过氧化物:三苯基硫化磷:AlCl₃的摩尔比为 $6 \times 10^{-3} : 3.4 \times 10^{-4} : 0.7 : 1$),引发聚合反应,使得AlCl₃和异丁烯的摩尔比为 $6.4 \times 10^{-3} : 1$ 。反应1h后,加入NaOH/乙醇溶液终止反应,NaOH质量分数为5%。经水洗、凝聚、分离未反应的异丁烯后,即可得到含一定量水聚合产物,再经振动筛热风干燥并挤压脱水,可得到干燥的聚异丁烯产物。聚合产物收率为65%, M_w 为 6.3×10^5 , M_w/M_n 为5.0。

[0156] 实施例2

[0157] -60℃下,在聚合反应器中加入水、5g LiCl、0.26g NaCl、失水山梨醇单油酸酯0.2g、异戊二烯(IP)及异丁烯,总体积为40mL,反应介质中水的体积分数为100%, $[IB] = 5.8\text{mol/L}$,IP与IB的摩尔比为0.006:1。搅拌下,加入含有水、二苯醚和AlCl₃的引发体系溶液(水:二苯醚:AlCl₃摩尔比为 $4.47 \times 10^{-2} : 4 : 1$)。引发聚合反应,使得AlCl₃与IB摩尔比为 $3.8 \times 10^{-3} : 1$ 。聚合反应10min,终止及后处理方法同实施例1。共聚物收率为70%, M_w 为 1.3×10^5 , M_w/M_n 为3.2,IP含量为0.9mol%。

[0158] 实施例3

[0159] -60℃下,在聚合反应器中加入水、5g LiCl、0.26g NaCl、异丁烯(IB)和失水山梨醇单油酸酯0.1g和十二烷基硫酸钠0.005g,总体积为30mL,反应介质中水的体积分数为100%, $[IB] = 3.9\text{mol/L}$ 。在搅拌下,加入含有水、乙酸对二枯基酯、二苯醚及AlCl₃的引发体系溶液(水:乙酸对二枯基酯:二苯醚:AlCl₃摩尔比为 $7.4 \times 10^{-3} : 1 \times 10^{-4} : 1 : 1$),引发聚合反应,使得AlCl₃与IB摩尔比为 $3.8 \times 10^{-4} : 1$ 。聚合反应体系呈乳白色均匀分散状态。聚合反应2min,终止及后处理方法同实施例1。聚合物收率为24%,重均分子量(M_w)为 2.1×10^5 ,分子量分布指数(M_w/M_n)为3.4。

[0160] 实施例4

[0161] -60℃下,在聚合反应器中加入水、3.8g LiCl、0.2g NaCl、0.2g 失水山梨醇单油酸酯、0.01g 十六烷基三甲基溴化铵和异丁烯,总体积为30mL,反应介质中水的体积分数为100%, $[IB] = 5.8\text{mol/L}$ 。在搅拌下,加入含有邻甲酚、邻苯二甲醚、水及AlCl₃的引发体系溶液(水:邻甲酚:邻苯二甲醚:AlCl₃摩尔比为 $3 \times 10^{-2} : 3 \times 10^{-2} : 0.8 : 1$),引发聚合反应,使得AlCl₃与IB摩尔比为 $5 \times 10^{-3} : 1$ 。聚合反应体系呈现均匀分散状态。聚合

反应 1min 后,终止及后处理方法同实施例 1。单体转化率为 48%, M_w 为 1.9×10^5 , M_w/M_n 为 3.6。

[0162] 实施例 5

[0163] -60°C 下,向聚合反应器中加入水、5g LiCl、0.26g NaCl、0.12g 失水山梨醇单油酸酯、异丁烯与异戊二烯,总体积为 35mL,反应介质中水相的体积分数为 100%,反应体系中异丁烯浓度为 5mol/L,IP 与 IB 的摩尔比为 0.017 : 1。在搅拌下,加入含有水、N,N-二甲基乙酰胺及 AlCl_3 的引发体系溶液(水 : N,N-二甲基乙酰胺 : AlCl_3 的摩尔比为 2×10^{-3} : 0.7 : 1),引发聚合反应,使得 AlCl_3 和异丁烯的摩尔比为 6×10^{-3} : 1。反应 2min 后,终止及后处理方法同实施例 1。聚合产物收率为 60%, M_w 为 8.4×10^4 , M_w/M_n 为 2.5,IP 含量为 2.1mol%。

[0164] 实施例 6

[0165] -60°C 下,向聚合反应器中加入水、5g LiCl、0.26g NaCl、0.1g 失水山梨醇单油酸酯和异丁烯,总体积为 35mL,反应介质中水相的体积分数为 100%,反应体系中异丁烯浓度为 5mol/L。在搅拌下,加入含水、二苯醚和 AlCl_3 的引发体系溶液(水 : 二苯醚 : AlCl_3 的摩尔比为 3×10^{-3} : 4 : 1),引发聚合反应,使得 AlCl_3 和异丁烯的摩尔比为 5×10^{-3} : 1。反应 5min 后,终止及后处理方法同实施例 1。聚合产物收率为 44%, M_w 为 1.2×10^5 , M_w/M_n 为 3.3。

[0166] 实施例 7

[0167] -60°C 下,向聚合反应器中加入 5g LiCl、0.26g NaCl、水、正己烷、异丁烯和对-甲基苯乙烯(MSt),总体积为 42mL,反应介质中水相的体积分数为 100%,反应体系中 IB 浓度为 5.8mol/L,对-甲基苯乙烯浓度为 0.36mol/L。在搅拌下,加入含水、二苯亚砷及 AlCl_3 的引发体系溶液(水 : 二苯基亚砷 : AlCl_3 的摩尔比为 4×10^{-2} : 1 : 1),引发共聚合反应,使得 AlCl_3 与 IB 的摩尔比为 6.0×10^{-3} : 1。反应 2min,终止及后处理方法同实施例 1。共聚产物收率为 40%, M_w 为 8.5×10^4 , M_w/M_n 为 4.0,共聚物中对-甲基苯乙烯的质量分数为 20%。

[0168] 实施例 8

[0169] -60°C 下,在聚合反应器中加入异丁烯、水、7.6g LiCl、0.4g NaCl 和 0.5mL 油酸,总体积为 36mL,反应介质中水含量为 100%,反应体系中异丁烯浓度为 1.9mol/L。在搅拌下,加入含有水、二苯醚与 AlCl_3 的引发体系(水 : 二苯醚 : AlCl_3 的摩尔比为 5×10^{-3} : 8 : 1)。加入放置 7 天后使用,引发聚合反应,使得 AlCl_3 与 IB 摩尔比为 0.011 : 1。聚合反应 5min 后,终止及后处理方法同实施例 1。聚合物收率为 34%, M_w 为 7.6×10^4 , M_w/M_n 为 3.7。

[0170] 实施例 9

[0171] -60°C 下,在聚合反应器中加入异丁烯、水、7.6g LiCl、0.4g NaCl 和 0.4g 失水山梨醇单油酸酯,总体积为 44mL,反应介质中水相体积分数为 100%,反应体系中异丁烯浓度为 3.7mol/L。在搅拌下,加入含有水、二苯醚、苄基氯与 AlCl_3 的引发体系(水 : 二苯醚 : 苄基氯 : AlCl_3 的摩尔比为 5×10^{-3} : 8 : 2.5×10^{-4} : 1),放置 7 天后使用,引发聚合反应,使得 AlCl_3 与 IB 摩尔比为 0.005 : 1。聚合反应 3min 后,终止及后处理方法同实施例 1。聚合物收率为 42%, M_w 为 3.8×10^5 , M_w/M_n 为 2.6。

[0172] 实施例 10

[0173] 在 -30°C 下,向聚合反应器中加入 20mL IB 单体及 20mL 含 LiCl 23% 与 NaCl 1.2% 的水溶液,使得反应介质中水相体积分数为 100%,聚合体系中 IB 浓度为 5.8mol/L,混合均匀后,采用含水、二苯醚与 AlCl_3 的引发体系溶液(水:二苯醚: AlCl_3 的摩尔比为 $3 \times 10^{-3} : 4 : 1$),引发聚合,使 AlCl_3 与 IB 摩尔比为 $1 \times 10^{-2} : 1$ 。聚合反应 10min。终止及后处理方法同实施例 1。聚合物收率为 89%, M_w 为 7.8×10^3 , M_w/M_n 为 1.8。

[0174] 实施例 11

[0175] -60°C 下,向聚合反应器中加入 5g LiCl、0.26g NaCl、水、正己烷、异丁烯和对-甲基苯乙烯(MSt),总体积为 42mL,反应介质中水相的体积分数为 48%,正己烷的体积分数为 52%,反应体系中 IB 浓度为 1.4mol/L,对-甲基苯乙烯浓度为 0.4mol/L。加入含水、亚磷酸三丁酯、二苯亚砷和 AlCl_3 的引发体系溶液(水:亚磷酸三丁酯:二苯亚砷: AlCl_3 摩尔比为 $0.2 : 0.02 : 1 : 1$),引发共聚合反应。使得 AlCl_3 与异丁烯的摩尔比为 $1 \times 10^{-2} : 1$ 。反应 2min,终止及后处理方法同实施例 1。共聚产物收率为 58%, M_w 为 1.1×10^5 , M_w/M_n 为 6.3,共聚物中对-甲基苯乙烯的质量分数为 61%。

[0176] 实施例 12

[0177] -60°C 下,向聚合反应器中加入水、5g LiCl、0.26g NaCl 正己烷和异丁烯(IB),总体积为 40mL,其反应介质中水相的体积分数为 57%,正己烷的体积分数为 43%,反应体系中 IB 浓度为 1.5mol/L。搅拌下,加入含有水、HCl、三苯基膦和 AlCl_3 的引发体系溶液(水:HCl:三苯基膦: AlCl_3 的摩尔比为 $0.02 : 0.01 : 0.94 : 1$),引发聚合反应,使得 AlCl_3 与 IB 的摩尔比为 $1.0 \times 10^{-2} : 1$ 。聚合反应 2min 后终止。聚合产物收率为 55%,重均分子量 M_w 为 4.8×10^5 , M_w/M_n 为 4.3。

[0178] 实施例 13

[0179] -60°C 下,向聚合反应器中加入水、5g LiCl、0.26g NaCl、异丁烯、正己烷,总体积为 40mL,其反应介质中水相体积分数为 57%,反应体系中 IB 浓度为 1.5mol/L。搅拌下,加入含有水、三苯基氧化膦和 AlCl_3 的引发体系溶液(水:三苯基氧化膦: AlCl_3 的摩尔比为 $0.028 : 1 : 1$,放置 8 天后使用),引发聚合反应,使得 AlCl_3 与 IB 的摩尔比为 $5 \times 10^{-3} : 1$ 。反应 0.5min,终止及后处理方法同实施例 1。聚合产物收率为 68%, M_w 为 4.9×10^5 , M_w/M_n 为 2.8。

[0180] 实施例 14

[0181] -60°C 下,向聚合反应器中加入正己烷、异丁烯、7.6g LiCl、0.4g NaCl、和水,总体积为 50mL,反应介质中水相体积分数为 63%,反应体系中异丁烯浓度为 0.46mol/L。加入含有水、环丁砜和 AlCl_3 的引发体系溶液(水:环丁砜: AlCl_3 的摩尔比为 $0.05 : 0.79 : 1$)引发聚合反应,使得 AlCl_3 与 IB 摩尔比为 $3.8 \times 10^{-2} : 1$ 。搅拌下形成均匀分散的聚合体系。反应 2min,终止及后处理方法同实施例 1。聚合产物收率为 52%, M_w 为 5.2×10^5 , M_w/M_n 为 7.7。

[0182] 实施例 15

[0183] -40°C 下,在聚合反应器中加入乙二醇质量分数为 68wt% 的水溶液、异丁烯、异辛烷及 0.2g 失水山梨醇单硬脂酸酯,总体积为 57mL,反应介质中水的体积分数为 22%,反应体系中 $[\text{IB}] = 1.6\text{mol/L}$ 。搅拌下,加入含有水、二苯醚和 AlCl_3 的引发体系(水:二苯

醚： AlCl_3 摩尔比为 $1.5 \times 10^{-2} : 4 : 1$) 引发聚合,使得 AlCl_3 与IB摩尔比为 $1.0 \times 10^{-2} : 1$ 。聚合反应体系呈现均匀分散状态。聚合反应 10min,终止及后处理方法同实施例 1。聚合物收率为 62%, M_w 为 2.2×10^5 , M_w/M_n 为 3.3。

[0184] 以上借助于具体实施例对本发明进行了详细描述。但是应当理解,本发明不局限于这些具体实施例。在本发明的范围内,本领域技术人员可以进行各种改进,但是这些改进显然属于本发明的内容。

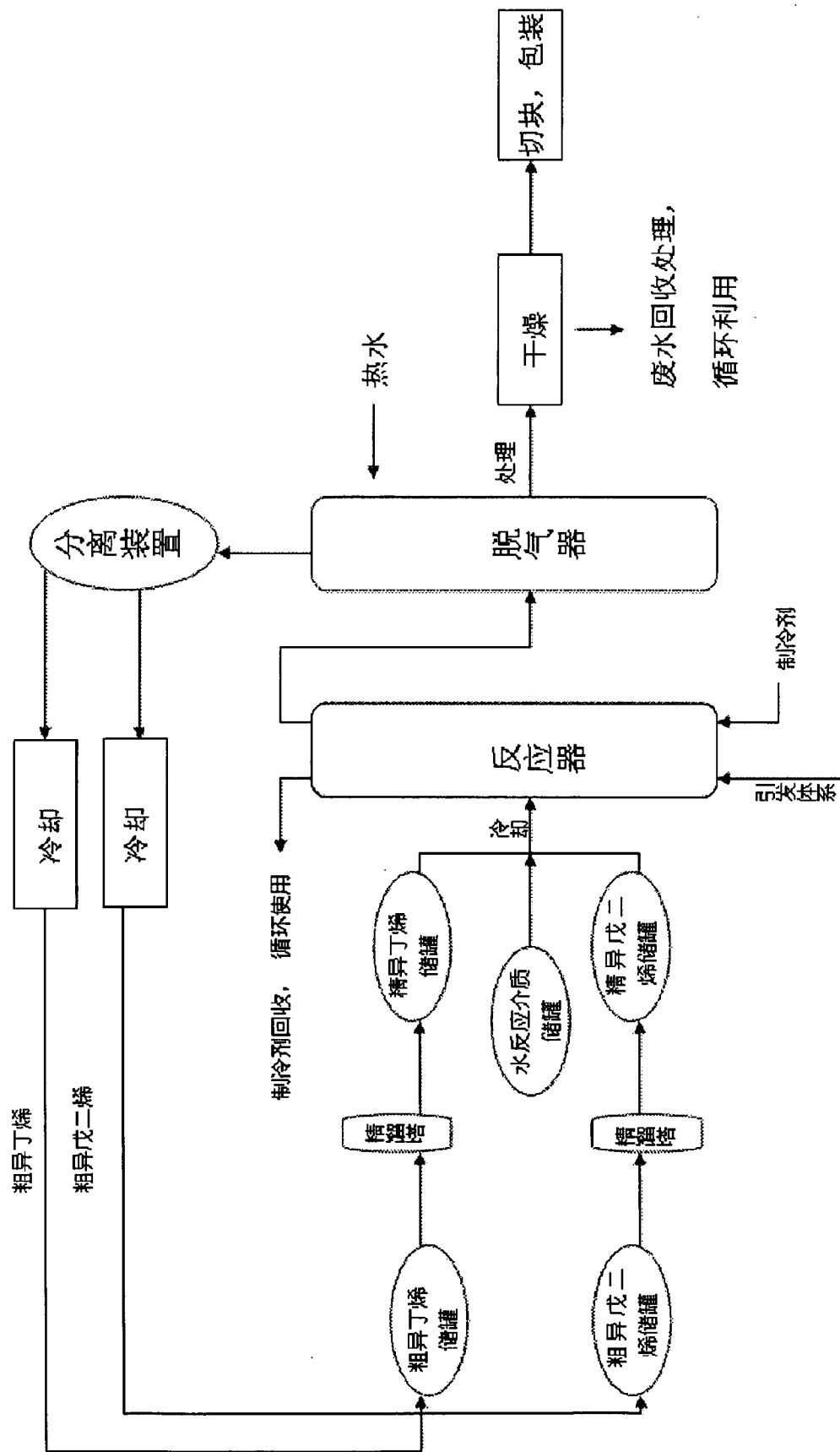


图 1