



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101955558 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 26

(21) 申请号 200910089266. 7

(22) 申请日 2009. 07. 15

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 吴一弦 刘强 严鹏飞

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 何清清

(51) Int. Cl.

C08F 10/10 (2006. 01)

C08F 4/26 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

制备高反应活性聚异丁烯及其共聚物的引发体系

(57) 摘要

本发明涉及一种制备高反应活性聚异丁烯的及其共聚物的引发体系,包括引发含异丁烯的原料进行阳离子聚合的引发剂、共引发剂和配合剂,其中所述的共引发剂是 FeCl_3 ,配合剂是含氧或含硫的有机化合物, FeCl_3 与异丁烯原料的摩尔配比为 0.01%~3.0%,引发剂与 FeCl_3 的摩尔配比为 0.1~2.0,配合剂与 FeCl_3 的摩尔配比为 0.1~3.4。本发明以 FeCl_3 为共引发剂和含氧或含硫的配合剂配合,促进活性中心碳阳离子 β -H 脱除反应,从而一步法直接得到末端 α -双键含量大于 75mol% (可高达 90%以上)、分子量分布窄的高反应活性聚异丁烯及其共聚物,工艺步骤简化,生产成本低,且重复性好,环境污染小,易于工业应用。

1. 一种制备高反应活性聚异丁烯及其共聚物的引发体系,包括引发含有异丁烯的原料进行阳离子聚合的引发剂、共引发剂和配合剂,其特征在于,所述的共引发剂是 FeCl_3 ,配合剂是含氧或含硫的有机化合物, FeCl_3 与异丁烯的摩尔配比为 0.01%~3.0%,引发剂与 FeCl_3 的摩尔配比为 0.1~2.0,配合剂与 FeCl_3 的摩尔配比为 0.1~3.4。

2. 根据权利要求 1 的引发体系,其特征在于,所述的引发剂为水、酚、质子酸、叔烷(芳)醇、叔烷(芳)氯、叔烷(芳)醚、叔烷(芳)酯或/和羧酸。

3. 根据权利要求 1 的引发体系,其特征在于,所述的含氧有机化合物配合剂选自醇、醚、酮、酯类化合物中的一种或者一种以上的混合物。

4. 根据权利要求 3 的引发体系,其特征在于,所述的含氧有机化合物中醇类化合物选自 1~13C 的伯醇或仲醇。

5. 根据权利要求 3 的引发体系,其特征在于,所述的醚类化合物选自分子式为 R_1OR_2 的烷基醚,其中 R_1 、 R_2 为相同或不同的直链或支链的烷基、芳烷基或芳基,且 R_1 、 R_2 基团上面的 C 原子的个数之和在 2~16 之间。

6. 根据权利要求 3 的引发体系,其特征在于,所述的酮类化合物选自分子式为 R_3COR_4 的酮,其中 R_3 、 R_4 为相同或不同的直链或支链的烷基、芳烷基或芳基,且 R_3 、 R_4 基团上面的 C 原子的个数之和在 2~10 之间。

7. 根据权利要求 3 的引发体系,其特征在于,所述的酯类化合物选自饱和羧酸乙烯基酯、丙烯酸酯或/和苯甲酸酯。

8. 根据权利要求 1 的引发体系,其特征在于,所述的含硫的有机化合物配合剂选自二甲砷、二乙砷、二苯砷、甲基苯基砷、环丁砷、二甲基亚砷或二乙基亚砷中的一种或几种。

9. 根据权利要求 1 的引发体系,其特征在于,所述的含有异丁烯的原料包括纯异丁烯、含有异丁烯的混合轻 C_4 馏分、异丁烯惰性溶剂混合液、异丁烯与共轭烯烃单体混合物的惰性溶剂混合液。

制备高反应活性聚异丁烯及其共聚物的引发体系

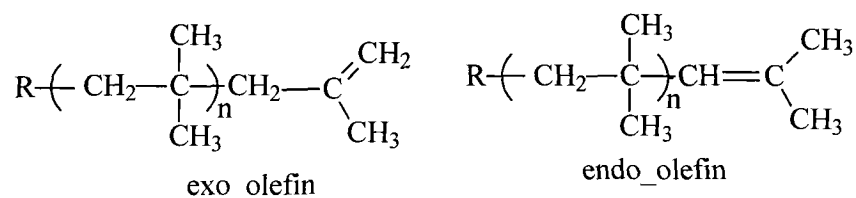
技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备高反应活性聚异丁烯及其共聚物的引发体系,特别是涉及含有 FeCl_3 和配合剂组成的引发体系,用于异丁烯、异丁烯的烃类混合物进行阳离子聚合制备高反应活性聚异丁烯及其共聚物的引发体系,可以制备聚异丁烯末端 α -双键含量高于 75mol%,特别是数均分子量为 500 ~ 6000g/mol 的高反应活性聚异丁烯及其共聚物。

背景技术

[0002] 异丁烯 (IB) 可由阳离子聚合方法制备聚异丁烯 (PIB)。根据不同的链终止方式,聚异丁烯分子链末端发生质子脱除反应后一般可生成: α -双键 (exo-olefin), β -双键 (endo-olefin)。

[0003]



[0004] 其中 R 是首端基,如氢或叔丁基,n 随聚异丁烯分子量的变化而变化。聚异丁烯的端基类型和含量可使用 ^1H NMR 或 ^{13}C NMR 测定。

[0005] 高反应活性聚异丁烯的末端 α -双键可以与马来酸酐反应来合成聚异丁烯马来酸酐加合物,然后与多烯多胺化合物(如:四乙烯五胺)反应制备润滑油和燃油添加剂。在加合物形成过程中与马来酸酐的反应主要是末端 α -双键,所以末端 α -双键的比例及数均分子量和分子量分布是这类聚异丁烯产品的重要质量指标。通常数均分子量在 800 ~ 2500g/mol 的高活性聚异丁烯,具有较高的加成反应活性,因此,提高聚异丁烯产物中的末端双键含量,得到期望的分子量的高反应活性聚异丁烯是本领域长期以来的研究目标,而从引发体系来提高聚异丁烯产品质量和端基 α -双键含量是主要研究方向。

[0006] 在当前已工业化的制备高反应活性聚异丁烯大都基于 BF_3 共引发体系。在公开技术中通常由 BF_3 与醇和 / 或醚配合而成,所制备的高活性聚异丁烯,末端 α -双键含量通常 $\geq 80\text{mol}\%$,体系中配合剂与 BF_3 的摩尔比在 1 到 2 之间,可调节的范围较小,不利于通过配合剂用量的调节来调控高活性聚异丁烯的分子量或者提高末端 α -双键含量;另外 BF_3 毒性较大,价格昂贵,对设备的腐蚀性强。

[0007] 在公开技术中,也有非 BF_3 的引发体系。如在 CN101033275A 中提出分别使用含氮、磷或 / 和含氧的有机化合物作为配合剂与 AlCl_3 组成配合物催化剂,使用该配合物催化体系用于引发含异丁烯的烃类物料或含异丁烯的 C_4 馏分进行阳离子聚合,制备出较高分子量(数均分子量大于 4100g/mol)的反应活性聚异丁烯。但是其中配合剂与 AlCl_3 的摩尔比仅在 0.05 到 0.3 之间,可调范围小,不利于调控高活性聚异丁烯的分子量。

[0008] US 专利 4910321 和 4926683 分别以叔烷(芳)基酯和叔烷(芳)基醚为引发剂,以共引发剂路易斯酸 BCl_3 、 TiCl_4 、 AlCl_3 、 SbF_5 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 VCl_4 组成引发体系,在没有添

加配合剂的情况下,聚异丁烯活性链增长活性中心碳阳离子不发生 β -H 脱除反应,相反,反离子的氯原子转移到聚异丁烯链增长活性中心碳阳离子上,仅能合成出几乎全部为叔氯端基的聚异丁烯。目前没有采用 FeCl_3 共引发异丁烯阳离子聚合,一步法直接得到高反应活性聚异丁烯及其共聚物的文献报道。

发明内容

[0009] 本发明提供一种制备高反应活性聚异丁烯及其共聚物的引发体系,用 FeCl_3 为共引发剂通过适宜的配合剂调配,可以减少异丁烯阳离子聚合过程中生成叔氯端基,促进活性中心碳阳离子 β -H 脱除反应,从而一步法直接得到末端 α -双键含量大于 75mol% 高反应活性聚异丁烯及其共聚物,简化工艺步骤,降低了生产成本。

[0010] 本发明提出的制备高反应活性聚异丁烯及其共聚物的引发体系:包括引发含有异丁烯的原料进行阳离子聚合的引发剂、共引发剂和配合剂,其中,所述的共引发剂是 FeCl_3 ,配合剂是含氧或含硫的有机化合物, FeCl_3 与异丁烯的摩尔配比为 0.01%~3.0%,引发剂与 FeCl_3 的摩尔配比为 0.1~2.0,配合剂与 FeCl_3 的摩尔配比为 0.1~3.4。

[0011] 本发明的引发剂可以是水、酚、羧酸、质子酸、叔烷(芳)醇、叔烷(芳)氯、叔烷(芳)醚或叔烷(芳)酯中的一种或多种。

[0012] 上述的引发剂具体选自以下化合物的一种或多种,其中所述质子酸是 HCl 、 H_2SO_4 ;所述的酚是苯酚、邻甲酚或对甲酚;所述的叔烷(芳)氯是叔丁基氯、2,4,4-三甲基-2-氯戊烷、枯基氯、对二枯基氯、5-叔丁基-1,3-二枯基氯、1,3,5-三枯基氯;所述的叔烷(芳)酯是乙酸叔丁酯、氯代乙酸叔丁酯、枯基乙酯、5-叔丁基-1,3-二枯基乙酯;所述的叔烷(芳)醇是叔丁醇、枯基醇、对二枯基醇、5-叔丁基-1,3-二枯基醇;所述的叔烷(芳)醚是甲基叔丁基醚、枯基甲醚、对二枯基甲醚、5-叔丁基-1,3-二枯基甲醚;所述的羧酸是 1-13C 的有机羧酸类化合物,可选自下述化合物中的一种或多种:甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、3,3-二甲基丁酸、2,2-二甲基丁酸、正戊酸、己戊酸、特戊酸、2-丙基戊酸、3-甲基戊酸、正己酸、异己酸、环己酸、正庚酸、2-甲基庚酸、正己酸、异己酸、环己酸、正辛酸、2-乙基己酸、正壬酸、正癸酸、苯甲酸或苯乙酸。

[0013] 本发明优选水、 HCl 、叔丁基氯、2,4,4-三甲基-2-氯戊烷、枯基氯、对二枯基氯、5-叔丁基-1,3-二枯基氯、主链支化的羧酸作为引发剂。

[0014] 本发明所使用的含氧或含硫的配合剂,其氧原子或硫原子上有孤对电子,作为路易斯碱可以与路易斯酸或者碳阳离子活性中心发生配位络合作用,调节异丁烯阳离子聚合中活性中心反离子对碳阳离子的亲核性,有效地促进活性中心碳阳离子 β -H 脱除反应,降低末端 α -双键异构化为低活性的 β -双键的几率,并且调节链终止反应,减少叔氯端基的形成,从而一步法得到高反应活性聚异丁烯。

[0015] 本发明的含氧有机化合物配合剂中,醇类化合物优选自 1~13C 的伯醇或仲醇;醚类化合物选自分子式为 R_1OR_2 的烷基醚,其中 R_1 、 R_2 为相同或不同的直链、支链的烷基、芳烷基或芳基,且 R_1 、 R_2 基团中的 C 原子的个数之和在 2~16 之间;酮类化合物选自分子式为 R_3COR_4 的酮,其中 R_3 、 R_4 为相同或不同的直链、支链的烷基、芳烷基或芳基,且 R_3 、 R_4 基团中的 C 原子的个数之和在 2~10 之间;酯类化合物选自饱和羧酸乙烯基酯、丙烯酸酯或苯甲酸酯。

[0016] 所述的 1 ~ 13C 的伯醇或仲醇选自以下物质的一种或多种：甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇、正十三烷醇、2-乙基丁醇、3,3-二甲基丁醇、2-甲基戊醇、2-乙基戊醇、2,4-二甲基戊醇、2-甲基己醇、2-乙基-3-甲基丁醇、2,3,3-三甲基丁醇、3,4-二甲基戊醇、3,3-二甲基戊醇、2,2-二乙基丙醇、2-异丙基戊醇、2-甲基-3-乙基戊醇、2,4-二甲基己醇、2,3-二甲基己醇、3-异丙基戊醇、3-甲基庚醇、2-丙基戊醇、2,2,3-三甲基戊醇、2-乙基己醇、2,3-二甲基庚醇、3,5,5-三甲基己醇、2-丙基己醇、2,4-二甲基庚醇、2,2,4,4-四甲基己醇、3-丙基庚醇或 3,5-二甲基辛醇、异丙醇、2-丁醇、仲戊醇、仲己醇、仲庚醇、仲辛醇、仲壬醇、仲癸醇、仲十三烷醇、苯甲醇或苯乙醇。优选主链支化的伯醇。

[0017] 所述的分子式为 R_1OR_2 的烷基醚 (2 ~ 16C)，可选自下述化合物中的一种或多种：二甲醚、甲乙醚、乙醚、正丙醚、甲基叔丁基醚、异丙醚、正丁醚、丁基异丙基醚、异丁基异丙基醚、1-甲基二丙醚、异丁基丁醚、1-乙基丙基丁醚、丁基戊基醚、异丙基己基醚、异丙基庚基醚、丙基庚基醚、1-乙基二丙基醚、丁基己基醚、1-甲基二丁基醚、2-甲基二丁基醚、2,2-二甲基二丙基醚、3-甲基二丁基醚、异丁基庚基醚、丁基庚基醚、异丙基己基醚、戊基己基醚、丙基己基醚、2,2-二甲基丁基醚、戊基庚基醚、4-甲基戊基醚、己基庚基醚、丁醚癸基醚、戊基癸基醚、庚基己基醚、6-甲基庚醚、己基癸基醚或 2,5-二甲基己醚。优选主链支化的醚。

[0018] 所述的分子式为 R_3COR_4 的酮 (3 ~ 11C)，可选自下述化合物中的一种或多种：丙酮、丁酮、2-戊酮、3-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、3-己酮、2-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2,4-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、2-癸酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、环辛酮、环壬酮、环癸酮、苯基乙基酮、苯基丙基酮、苯基丁基酮、苯基戊基酮。优选丙酮、丁酮、2-戊酮、3-戊酮、4-甲基-2-戊酮、3-己酮、2-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、2,4-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、2-癸酮、环己酮、苯基乙基酮。

[0019] 所述的饱和羧酸乙烯基酯、丙烯酸酯或苯甲酸酯，选自下述化合物中的一种或多种：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯。

[0020] 本发明所使用的含硫有机化合物可选自二甲砜、二乙砜、二苯砜、甲基苯基砜、环丁砜、二甲基亚砜、二乙基亚砜中的一种或多种。优选自二甲砜、二乙砜或环丁砜中的一种或多种。

[0021] 本发明的引发体系中，所述的配合剂与 $FeCl_3$ 的摩尔配比在 0.1 ~ 3.4 范围调节，以制备不同分子量的聚异丁烯，优选摩尔配比 0.2 ~ 3.2。

[0022] 本发明的引发体系可以预先制备，也可在聚合体系中即时生成。

[0023] 本发明的引发体系，所述的含有异丁烯的原料包括纯异丁烯、含有异丁烯的混合轻 C_4 馏分、异丁烯惰性溶剂混合液，异丁烯与共轭烯烃单体惰性溶剂混合液。惰性溶剂溶液所使用的惰性溶剂可以是饱和烃（如戊烷、己烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷）或卤代烃（如一氯甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷）中的一种或几种组成的混合溶剂。共轭烯烃单体为：丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯或 / 和对甲基苯乙烯等。

[0024] 用本发明的引发体系引发异丁烯聚合的工艺条件为通常的原则确定的。聚合过

程中,反应器内保持一定压力,另外聚合压力还与反应器的冷却方式有关。总的来说,压力对最终产物的分子量、分子量分布或端基结构影响很小;聚合温度范围一般设定为 $-80 \sim 20^{\circ}\text{C}$,优选 $-40^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$,可以根据对目标产物分子量要求对聚合温度加以调节。

[0025] 本发明的引发体系,引发体系用量根据聚合产物的分子量和反应温度所定。其用量增加,聚合产物的分子量降低,反之亦然。引发体系中 FeCl_3 与聚合原料中异丁烯的摩尔配比为 $0.01\% \sim 3.0\%$ 。

[0026] 本发明的制备方法引发异丁烯的聚合,可在常规反应器及工艺条件下进行。聚合反应可以是间歇或连续的进行。聚合反应时间为 $1 \sim 60\text{min}$,优选 $1 \sim 40\text{min}$,这主要取决于聚合反应条件和工艺成本及产品性能指标。聚合完成后通过向体系中引入使催化剂失活的物质,例如水、醇、醚、乙腈、胺或无机碱水溶液以使聚合终止。终止聚合后,脱除未反应的单体和溶剂,用乙醇或水反复洗涤聚合产物,最后用真空烘箱干燥。聚合产物的分子量和分子量分布用 GPC 法或 ^1H NMR 法测试,以标准 PS 作为标样,产物的端基结构用 ^1H -NMR 表征(氘代氯仿作溶剂, TMS 作内标)。

[0027] 本发明的效果:本发明以路易斯酸 FeCl_3 为共引发剂,以能提供质子的化合物或能提供稳定碳阳离子的化合物为引发剂,与含氧或含硫的有机化合物配合剂组成引发体系,所使用的含氧或含硫的配合剂,可以减少异丁烯阳离子聚合过程中生成叔氯端基,促进活性中心碳阳离子 β -H 脱除反应,从而一步法直接得到末端 α -双键含量大于 $75\text{mol}\%$ 高反应活性聚异丁烯,简化工艺步骤,降低了生产成本。本发明的引发体系也可用与异丁烯与共轭烯烃单体的阳离子共聚合反应,并得到高反应活性的异丁烯共聚物。体系中配合剂与 FeCl_3 的摩尔比值调节范围宽,有利于通过配合剂用量的调节来调控高活性聚异丁烯的分子量或者提高末端 α -双键含量;制得的高反应活性聚异丁烯末端 α -双键含量一般大于 $75\text{mol}\%$,甚至可达到 $90\text{mol}\%$ 以上,产物数均分子量可在 $500 \sim 6000$ 之间,较优在 $800 \sim 2500$ 之间,分子量分布较窄,分子量分布指数一般在 2.5 以下。此外本发明引发体系价格低廉,腐蚀性相对低,制备方法简单,且重复性好,生产成本低,环境污染小,易于工业应用。

具体实施方式

[0028] 通过以下实例可以更好的理解本发明,尽管给出了这些实施例,但还应包括:在不偏离本发明范围条件下,对本领域技术人员来说显而易见的各种改变。

[0029] 实施例 1:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB) 与二氯甲烷的溶液 ($[\text{IB}] = 2.0\text{mol/L}$) 中加入含有 H_2O 、乙醇和 FeCl_3 的引发体系引发异丁烯聚合,其中 $[\text{H}_2\text{O}] = 1.1\text{mmol/L}$, $[\text{乙醇}] = 6\text{mmol/L}$, $[\text{FeCl}_3] = 5\text{mmol/L}$ 。 0°C 下反应 10min ,加入 1mL 0.1g/L 的 $\text{NaOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液终止反应。聚合产物用乙醇沉淀,并用去离子水、乙醇反复洗涤,最后置于真空烘箱 40°C 干燥 24 小时除去挥发性杂质。聚异丁烯产物的收率为 42% ,数均分子量 (M_n) 为 800 ,分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 1.9 ,末端 α -双键含量为 85% 。

[0030] 实施例 2:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB) 与二氯甲烷的溶液 ($[\text{IB}] = 2.0\text{mol/L}$) 中加入 H_2O 、异丙醇和 FeCl_3 引发异丁烯聚合,其中 $[\text{H}_2\text{O}] = 1.1\text{mmol/L}$, $[\text{异丙醇}] = 5\text{mmol/L}$, $[\text{FeCl}_3] = 5\text{mmol/L}$ 。 0°C 下反应 10min 。终止及后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物的收率为 39% 。异丁烯产物的数均分子量 1300 ,分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 2.1 ,末端 α -双键含量为 87% 。

[0031] 实施例 3:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB) 与二氯甲烷的溶液 ([IB] = 2.0mol/L) 中加入 H₂O、丁酮和 FeCl₃ 引发异丁烯聚合,其中 [H₂O] = 1.1mmol/L, [丁酮] = 4.8mmol/L, [FeCl₃] = 5mmol/L。0℃下反应 10min。终止及后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物的收率为 62%, M_n 为 850, M_w/M_n 为 2.1。异丁烯产物的末端 α-双键含量为 89%。

[0032] 实施例 4:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB) 与二氯甲烷的溶液 ([IB] = 2.0mol/L) 中加入 H₂O、丁酮和 FeCl₃ 引发异丁烯聚合,其中 [H₂O] = 0.7mmol/L, [乙酸乙烯酯] = 4.8mmol/L, [FeCl₃] = 5mmol/L。0℃下反应 10min。终止后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物 M_n 为 1300,末端 α-双键含量为 80%。

[0033] 实施例 5:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB) 与二氯甲烷和己烷的溶液 ([IB] = 2.0mol/L, 二氯甲烷/己烷 = 7/3) 中加入 H₂O、2-乙基己醇和 FeCl₃ 引发异丁烯聚合,其中 [H₂O] = 1.2mmol/L, [2-乙基己醇] = 15mmol/L, [FeCl₃] = 5mmol/L。0℃下反应 30min。终止及后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物的收率为 45%, M_n 为 1400,末端 α-双键含量为 91%。

[0034] 实施例 6:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB) 与二氯甲烷的溶液 ([IB] = 2.0mol/L) 中加入 H₂O、2-乙基庚醇和 FeCl₃ 引发异丁烯聚合,其中 [H₂O] = 1.4mmol/L, [2-乙基庚醇] = 3mmol/L, [FeCl₃] = 2.5mmol/L。0℃下反应 10min,加入 1mL 0.1g/L 的 NaOH/C₂H₅OH 溶液终止反应。后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物的收率为 54%, M_n 为 1100, M_w/M_n 为 2.1,末端 α-双键含量为 91%。

[0035] 实施例 7:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB) 与二氯甲烷的溶液 ([IB] = 2.0mol/L) 中加入 H₂O、丙烯酸甲酯和 FeCl₃ 引发异丁烯聚合,其中 [H₂O] = 1.2mmol/L, [丙烯酸甲酯] = 5mmol/L, [FeCl₃] = 5mmol/L。0℃下反应 10min。终止及后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物的收率为 60%, M_n 为 2000,末端 α-双键含量为 77%。

[0036] 实施例 8:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB) 与二氯甲烷的溶液 ([IB] = 2.0mol/L) 中加入 H₂O、2-乙基己酸、乙醚和 FeCl₃ 引发异丁烯聚合,其中 [H₂O] = 1.2mmol/L, [2-乙基己酸] = 5mmol/L, [乙醚] = 0.5mmol/L, [FeCl₃] = 5mmol/L。0℃下反应 10min。终止及后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物的收率为 50%, M_n 为 1700,末端 α-双键含量 86%。

[0037] 实施例 9:高纯氮气保护下,向 20mL 含有异丁烯 (IB)、二氯甲烷的溶液 ([IB] = 2.0mol/L) 中加入 H₂O、环丁砜和 FeCl₃ 引发异丁烯聚合,其中 [H₂O] = 1.2mmol/L, [环丁砜] = 5mmol/L, [FeCl₃] = 5mmol/L。0℃下反应 10min。终止及后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物的收率为 45%, M_n 为 3600,末端 α-双键含量为 84%。

[0038] 实施例 10:高纯氮气保护下,向 20mL 混合轻 C₄ 馏分中 ([IB] = 2.7mol/L) 中加入含有叔丁基氯、2-乙基己醇和 FeCl₃ 的引发体系引发异丁烯聚合,其中 [叔丁基氯] = 10mmol/L, [2-乙基己醇] = 2.5mmol/L, [FeCl₃] = 10mmol/L。-40℃下反应 10min。终止及后处理方法同实施例 1。聚异丁烯产物的收率为 87%, M_n 为 1600,末端 α-双键含量为 91%。

[0039] 实施例 11:向 20mL 含有异丁烯 (IB)、异戊二烯 (IP) 与二氯甲烷的溶液 ([IB] = 2.0mol/L, (IP) = 0.08mol/L) 中加入 H₂O、异丙醚和 FeCl₃ 引发异丁烯与异戊二烯阳离子共聚合,其中 [H₂O] = 1.2mmol/L, [异丙醚] = 6mmol/L, [FeCl₃] = 5mmol/L。0℃下反应

10min。终止及后处理方法同实施例 1。异丁烯与异戊二烯共聚物收率为 47%， M_n 为 1100，末端 α -双键含量为 82%，IP 单元的摩尔含量为 1.7%。