

高活性聚异丁烯的合成与结构表征

任纪文^{1,2}, 赵 朕¹, 于兆鹏¹, 贾宇翔², 吴康达¹, 伍一波¹, 刘若凡^{1*}

(1. 北京石油化工学院 新材料与化工学院 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617;

2. 浙江信汇新材料股份有限公司, 嘉兴 314031)

摘要:根据我国关于推广乙醇汽油的新政, 国内原有 1800 万吨左右甲基叔丁基醚(MTBE)产能正面临生死抉择, 作为其下游产品的大量异丁烯资源需另谋出路。因此开发高活性聚异丁烯高新技术, 可缓解异丁烯利用率低以及油品质量升级带来的双重压力, 促进炼化企业碳四产业链的可持续发展。本论文以水(H_2O)/二氯乙基铝(EADC)/2, 2-二氯二乙基醚(CEE)作为引发体系, 考察相关正离子聚合的聚合特征和规律, 探究出具有高转化率、高 α -外烯烃含量的高活性聚异丁烯(HRPIB)的制备方法。

关键词:正离子聚合; 外烯烃结构; 异丁烯; 高活性

国家发改委、能源局、财政部等十五部委联合印发了《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》, 到 2020 年在全国范围推广使用乙醇汽油, 甲基叔丁基醚(MTBE)作为汽油添加剂将被禁止使用。国内 1800 万吨产能的 MTBE 企业正面临转型生产的压力。据统计^[1,2], MTBE 在化工方面的应用仅占其总消费的 5% 左右, 裂解制备高纯度异丁烯将是其主要的方向, 用于生产丁基橡胶(IIR)、聚异丁烯(PIB)以及甲基丙烯酸甲酯(MMA)等化工产品。因此开发异丁烯高附加值加工利用的新技术, 可缓解异丁烯利用率低以及油品质量升级带来的双重压力, 促进炼化企业碳四产业链的可持续发展。

高活性聚异丁烯(HRPIB)是指聚合物链末端 α -外烯烃含量超过 60% 的低分子量聚异丁烯, 其分子量范围在 500~5000g/mol。HRPIB 为无味无毒的牛顿流体, 具有耐酸碱、分散性优良、抗低温性能优异、热稳定性优良、燃烧无残留灰的特点。由于 α -外烯烃的存在, 其活性高于普通聚异丁烯。HRPIB 除了可以作为大分子材料共混到弹性体中, 用于提高弹性体的耐低温性能和粘稠度等, 也可用于建筑密封。它还可以通过与其他物质反应生成嵌段聚合物, 如聚异丁烯苯酚、聚异丁烯磷酸酯及聚异丁烯胺等^[3~5]。这些材料可用于制备汽油清洗剂、航天润滑油添加剂和石油炼化设备的阻垢剂等产品, 如 HRPIB 与 H_2 和 CO 通过羰基化反应制备出聚异丁烯醇, 该聚异丁烯醇在一定压力下, 与氨发生反应转化为聚异丁烯一元胺, 聚异丁烯一元胺可作为一种高效汽油添加剂^[6,7]。

常规的高活性聚异丁烯的合成, 是采用 Lewis 酸共引发 C4 混合物的活性正离子聚合反应。而这种制备方法合成的聚异丁烯产物含有 90% 以上的内烯烃(3-和 4-取代烯烃, 即 β -烯烃)端基结构, 其外烯烃(即 α -烯烃, 有些文献也称为 α -烯烃)端基结构含量则低于 10%。由于 β -烯烃端基结构聚异丁烯的活性远低于 α -烯烃端基聚异丁烯, 因此在进行常规聚异丁烯功能化之前, 需要进行氯化-脱氯化氢操作。伴随着润滑油/燃料添加剂技术标准中环保要求的不断提高, 加之市场上对 HRPIB 需求不断增加, 越来越多的研究机构和工业公司更加关注 HRPIB 合成方法的改进。一系列新的 HRPIB 合成方法不断涌现, 其中最常见的两种方法是:(1)基于活性正离子聚合理论的叔卤聚异丁烯进行脱氯化氢^[8~10]和采用不同亲核试剂进行端基猝灭^[11~13]的方法。(2)基于常规正离子聚合理论的采用金属氯化物($AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 08. 008

收稿: 2021-05-07; 修回: 2021-11-13;

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52073033), 北京市组织部优秀人才资助项目(2172022);

作者简介: 任纪文(1967-), 男, 北京人, 高级工程师, 主要从事合成橡胶新产品开发和加工应用研究。E-mail: jiwren, Ren@cenwaymaterials. com;

* 通讯联系人: 刘若凡, E-mail: 0020200006@bipt. edu. cn.

TiCl₄ 和 EtAlCl₂ 等)与醚的配合物^[14~16]作为催化剂合成 HRPIB 的方法。除此以外,大量的 HRPIB 合成技术在有机金属催化剂和弱配位反离子(WCAs)等引发体系下在正离子聚合应用领域中进行开发^[17~20]。

本论文采用水(H₂O)/二氯乙基铝(EADC)/2,2-二氯二乙基醚(CEE)作为引发体系,通过可控正离子聚合制备 α -外烯烃的 HRPIB。探究了主引发剂浓度、主引发剂与共引发剂浓度比例、聚合温度以及聚合时间等条件对 HRPIB 分子量、分子量分布 MWD、转化率以及末端 α -外烯烃含量的影响,成功开发出具有高转化率、高 α -外烯烃含量的 HRPIB 的制备方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

异丁烯(IB)、一氯甲烷(CH₃Cl)、己烷,北京燕山石化股份有限公司聚合级试剂,己烷用 4Å 分子筛浸泡处理 14 天以上,在高纯氮气保护下加氢化钙回流,使用前蒸馏;甲醇和二氯甲烷等试剂均是北京化学试剂公司分析纯试剂;二氯乙基铝(EADC),0.4mol/L,溶于正己烷,百灵威科技有限公司;2,2-二氯二乙基醚(CEE),ASROS 公司,97%;四氢呋喃(THF),色谱纯,百灵威科技有限公司。

1.2 实验过程

在具有低温冷浴槽的惰性气体手套箱中进行正离子聚合反应。通过在一 30~0℃ 反应温度条件下,加入己烷溶剂和异丁烯单体,然后配置主引发剂 H₂O、共引发剂 EADC 和质子转移剂 CEE 三者的络合溶液形成引发体系,在搅拌条件下加入到异丁烯单体溶液中引发聚合,反应时间 0~40min,最后用甲醇终止并沉淀聚合物。产物在通风橱中过夜,挥发除去多余溶剂,将聚合物重新溶解在环己烷中,并用异丙醇洗涤,将处理过的聚合物放置在真空烘箱中于 45℃ 下干燥 24h 直至恒重。

1.3 分析与测试

1.3.1 分子量与分子量分布测定 采用 GPC 表征,使用 Waters 公司的 AllianceHPLC 2695 高效凝胶渗透谱仪,仪器配备 2414 RI 和 2489 UV 检测器,色谱柱为 Styragel Column,10⁻³ Å、10⁻⁴ Å、10⁻⁵ Å。称取 3~4mg 样品溶于 1mL THF 中,配置成测试溶液,在柱温为 35℃,THF 流速为 1.0mL/min,进样量为 100μL 条件下进行测试。

1.3.2 核磁共振分析(¹H-NMR) 采用瑞士 Bruker Vance 300MHZ 型核磁共振仪(400Hz),以 CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标,室温测试。样品管直径 5mm,样品在常温下用氘代氯仿溶解配置成 1%~2%(w/v)的溶液,采样次数为 64 次。

1.3.3 微量水含量测定 使用梅特勒-托利多公司型号为 C30S&D0308 的微量水分析仪对样品的含水量进行测定,试剂为无吡啶卡尔费休试剂,测定前用水和甲醇混合液滴定使仪器达到平衡状态,测定时准确称量样品质量,取多次测量结果平均值。

1.3.4 热分解温度测定 使用美国 TGA500 热失重分析仪,温度范围为室温至 600℃,称取 10mg 样品,在升温速率 10℃/min,氮气流量为 50mL/min 条件下测定升温时样品的质量变化,分析热失重曲线得到样品的热分解温度。

2 结果与讨论

2.1 由 H₂O/EADC/CEE 引发体系引发异丁烯聚合的聚合机理

如图 1 所示,HRPIB 存在几种不同的单官能团末端结构,其中图 1 中 A 为 α -外烯烃结构,B,C 为 β -外烯烃结构,D 为三取代端基结构,E,F 为耦合双键结构。在这些官能团中, α -外烯烃活性最高, β -外烯烃活性次之,因此, α -外烯烃含量是判断 HRPIB 活性高低的重要依据,因此制备高转化率、高 α -外烯烃含量的 HRPIB 也是本研究的主要目标。

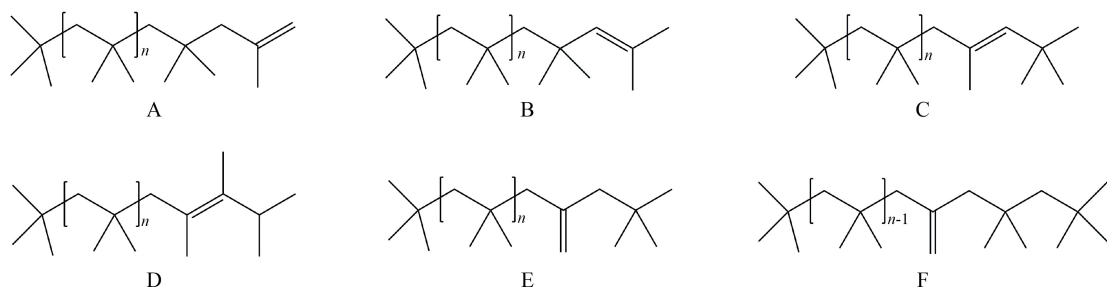
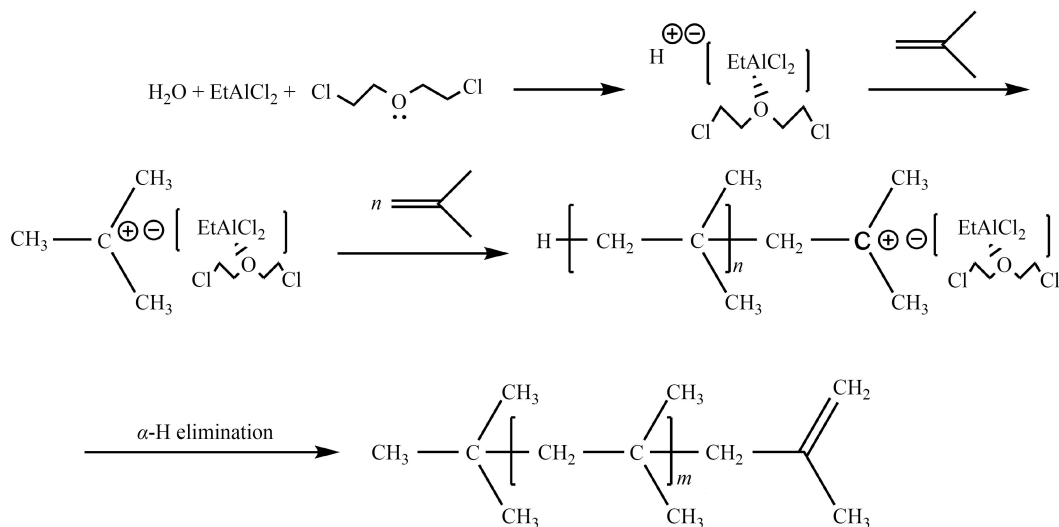


图 1 常见的带有不同末端结构的 HRPIB 图

Figure 1 Chemical structures of HRPIB with different typical end groups

图 2 为采用 $\text{H}_2\text{O}/\text{EADC}/\text{CEE}$ 引发体系引发异丁烯聚合的机理图。在设定温度下, H_2O 、EADC、CEE 首先络合形成离子对。CEE 分子结构中氧原子上的孤对电子与 EADC 分子结构中 Al 的空轨道结合形成配位键, 进而形成具有位阻效应的反离子。然后络合离子对引发异丁烯单体形成碳正离子活性中心, 随后开始链增长。在链增长过程中, 碳正离子活性中心保持在链末端。随着异丁烯单体转化完毕, 链末端活性中心脱除 α -氢质子, 并转移至 CEE, 得到末端带 α -外烯烃的单官能团 HRPIB。为了探索高转化率、高 α -外烯烃含量的 HRPIB 制备方法, 我们研究了主引发剂浓度 (H_2O)、主引发剂与共引发剂浓度之比、聚合温度以及聚合时间对聚异丁烯分子量 M_n 、分子量分布 MWD、转化率以及末端 α -外烯烃含量的影响。

图 2 由 $\text{H}_2\text{O}/\text{EADC}/\text{CEE}$ 引发体系引发异丁烯聚合的机理(ROR 为醚类, 优选 CEE)Figure 2 Mechanism of isobutylene polymerization initiated by $\text{H}_2\text{O}/\text{EADC}/\text{CEE}$ system

2.2 引发剂与共引发剂浓度比例对聚合体系的影响

为了得到制备 HRPIB 最优的工艺条件, 我们在设定分子量为 2000g/mol , 主引发剂浓度为 5mmol , 聚合温度为 -30°C , 反应时间为 30min 的前提条件下, 首先考察了共引发剂和主引发剂浓度之比对聚合物分子量及分子量分布的影响。如图 3 所示, 共引发剂和主引发剂浓度之比对产物分子量和分子量分布的作用很明显, 分子量先随比值的增加而增加, 后期增加趋势平缓, 直到接近理论分子量。共引发剂与主引发剂浓度之比对产物分子量分布无明显影响, 分子量分布总体维持在 $1.5\sim 2.5$ 之间。

图 4 为共引发剂和主引发剂浓度之比对产物转化率和 α -外烯烃含量的影响。如图 4 可知, 当共引发剂和主引发剂浓度之比为 $4\sim 12$ 时, 随比例增加, 聚异丁烯转化率增长迅速。当共引发剂与主引发剂浓度之比为 $12\sim 16$ 时, 随引发剂比例增加聚异丁烯转化率增长趋势变缓慢, 并在比例为 $16:1$ 处达到转化

率峰值。而当引发剂浓度之比大于 16 以后转化率趋于平稳,接近 100%。随引发剂浓度之比的改变,聚合物末端 α -外烯烃含量影响并不明显, α -外烯烃含量均大于 80%。因此,要想获得高转化率和高端 α -外烯烃含量,以及接近理论分子量的聚异丁烯,可将共引发剂与主引发剂浓度之比设定为 16 : 1。

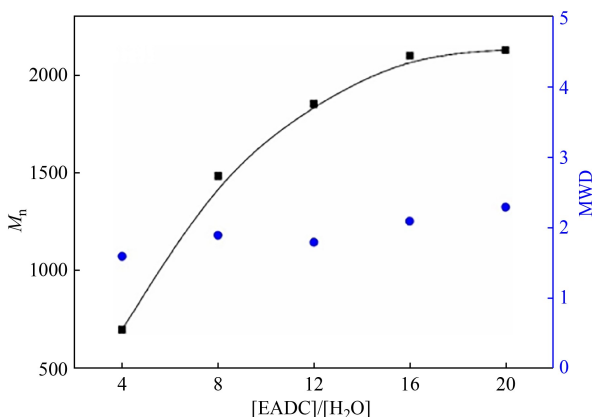


图 3 引发剂比例对 M_n 和 MWD 的影响

Figure 3 The influences of $[EADC]/[H_2O]$ ratio on M_n and MWD

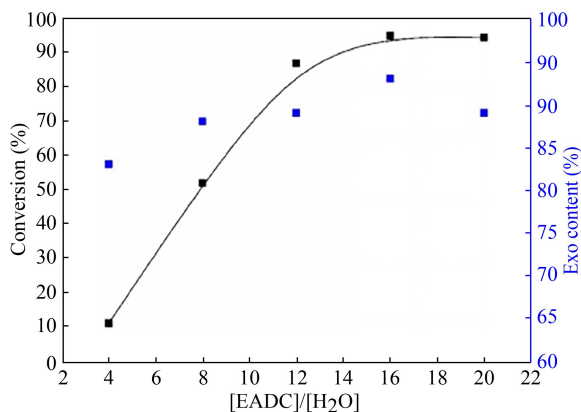


图 4 引发剂比例对转化率和 α -外烯烃含量的影响

Figure 4 The influences of $[EADC]/[H_2O]$ ratio on conversion and exo content

2.3 引发剂浓度对聚合的影响

由上一步探究的最优结果,我们在固定共引发剂和主引发剂浓度比值为 16 : 1 的前提下,考察了主引发剂 H_2O 的浓度对产物数均分子量和分子量分布的影响。如图 5 所示,在聚合温度为 $-30^\circ C$,反应时间为 30min 的前提条件下,随着主引发剂水含量的增加,聚合物分子量降低,在水含量为 5mmol/L 时,可以获得接近设定分子量 2000g/mol 的 HRPIB。HRPIB 分子量分布随着主引发剂 H_2O 浓度的增加而变宽,总体 MWD 维持在 1.5~2.5 之间。说明增加水的含量可形成更多的活性中心,从而导致分子量降低。同时活性中心浓度的增加也导致链转移几率明显提高,导致分子量分布变宽。

图 6 为主引发剂浓度对单体转化率和 α -外烯烃含量的影响。由图 6 可知,聚异丁烯转化率随水含量增加,呈现先增加后减少的趋势,在水含量为 5mmol/L 左右处达到阈值,转化率最大值可达 90% 以上。主引发剂浓度对聚合物末端 α -外烯烃含量的影响并不明显, α -外烯烃含量均大于 80%。水含量在低于阈值时,随水含量增加,活性中心增多,引发更多的异丁烯单体进行链增长,单体转化率因此增加。而当水含量在达到并超过阈值时,多余的水反而起到终止聚合的效果,使得聚合中链增长反应停止,最终导致单体转化率下降。因此,要想获得较高单体转化率和高末端 α -外烯烃含量,需要使体系水含量达到阈值,在

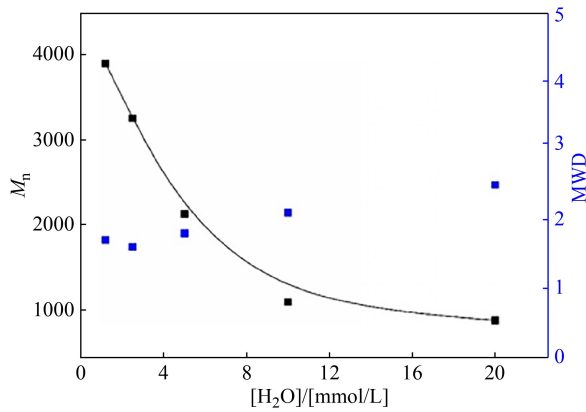


图 5 主引发剂浓度对 M_n 和 MWD 的影响
Figure 5 The influences of initiator on M_n and MWD

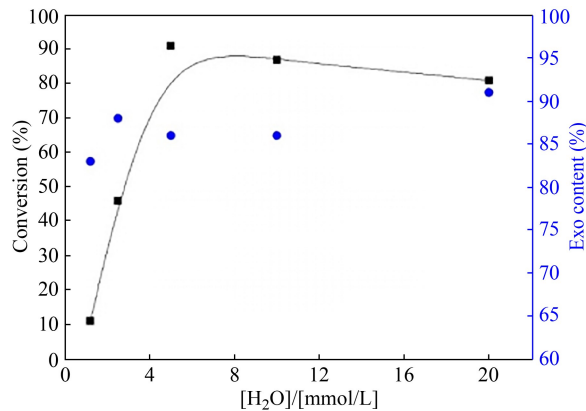


图 6 主引发剂浓度对转化率和 α -外烯烃含量的影响
Figure 6 The influences of initiator on conversion and exo content

本项目中,阈值为 5mmol/L 左右。

2.4 反应温度对聚合的影响

温度是影响正离子聚合结果的重要因素,正离子反应过程活化能为负值,低温使得活性中心更加稳定,可以保证聚合物链平稳迅速增长,从而得到理想分子量的正离子聚合产物。所以正离子聚合特点为低温聚合,一般普通聚异丁烯的聚合温度为 -80°C 。当在较高的温度进行正离子反应时,链转移现象明显,导致产物分子量低、分子量分布宽。在制备末端带 α -外烯烃的单官能团 HRPIB 过程中,聚合过程不断有热量放出,且放热速率快,所以控制温度对聚合反应的影响至关重要。本实验在设定水含量为 5mmol/L,共引发剂和主引发剂浓度比值为 16 : 1,反应时间为 30min 条件下,探究不同温度对末端带 α -外烯烃的单官能团 HRPIB 的 M_n 和 MWD 的影响。

图 7 为反应温度对产物分子量及分子量分布的影响。如图 7 所示,温度对分子量和分子量分布的影响较为显著,随着温度的提升,分子量明显地降低,从 2000g/mol 降低到 500g/mol,分子量分布明显变宽,这是由于正离子活性中心随温度升高而变得过于活泼,一部分活性中心离子对变成自由离子,加快了链转移速率,最终导致聚合物分子量大幅降低,分子量分布变宽,这也背离了活性/可控正离子聚合的理念。

图 8 为反应温度对转化率和 α -外烯烃含量的影响。由图 8 可知不同温度对高活性聚异丁烯转化率影响不大,转化率维持在 90% 以上。随着温度的提升, α -外烯烃含量逐步降低。这是由于随温度升高,活

性中心变得活泼,虽然可以完成聚合得到高的单体转化率,但是高温带来链转移现象加剧,活性中心向大分子链内部转移,使得 α -外烯烃含量降低。因此,最佳的反应温度是 -30°C 。

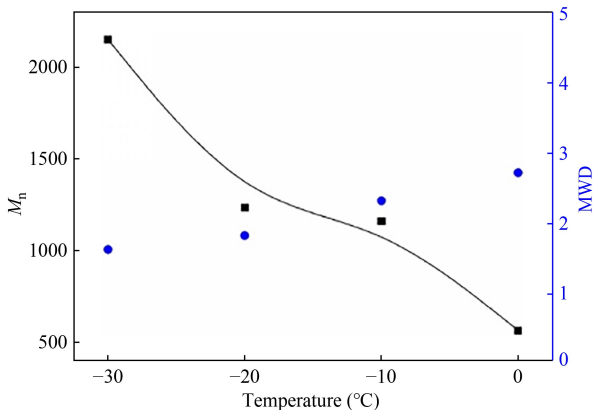


图 7 反应温度对 M_n 和 MWD 的影响

Figure 7 The influences of reaction temperature on M_n and MWD

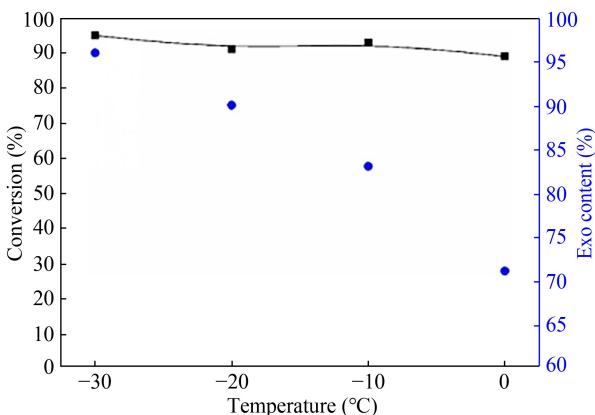


图 8 反应温度对转化率和 α -外烯烃含量的影响

Figure 8 The influences of reaction temperature conversion and exo content

2.5 反应时间对聚合的影响

温度和时间是两个影响实验结果的重要因素,在聚合反应中,聚合时间对反应的作用也很明显。本实验在设定水含量为 5mmol/L ,共引发剂和主引发剂浓度比值为 $16:1$,反应温度为 -30°C 条件下,考察了在 10 、 20 、 30 以及 40min 的反应时间下对转化率、分子量、分子量分布以及 α -外烯烃含量的影响。

如图 9 所示,分子量随反应时间的延长呈现先增加,后平缓的趋势,在 30min 之内,分子量随时间线性增加,在 30min 以后产物分子量趋于平稳,而反应时间对分子量分布则无显著影响,这一现象符合正离子活性聚合快引发、快增长、分子量分布均匀的聚合特点。

图 10 为反应时间对转化率及对 α -外烯烃含量的影响。如图所示,在 $10\sim 30\text{min}$ 范围内,随反应的进行,产物转化率增加,在 30min 左右获得最高转化率,接近 100% , 30min 后转化率趋于平稳。 α -外烯烃含量最高可达到 92% ,随后略微有所下降(如图 11 所示),这是由于在 $10\sim 30\text{min}$ 活性中心增多,在 30min 时体系的活性中心数量达到最大,此时单体基本已完全转化,在此之后的反应导致链转移现象和分子内异构化现象加剧,使得 α -外烯烃含量下降。故而在本体系中,反应时间应控制在 30min 左右为宜。

2.6 聚合产物的结构表征

通过 $^1\text{H-NMR}$ 核磁谱图对末端带 α -外烯烃的 HRPIB 的结构进行表征,并通过各个峰占比面积计算

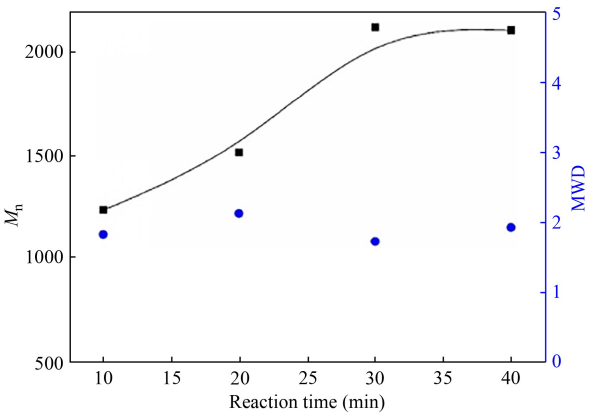


图 9 反应时间对 M_n 和 MWD 的影响

Figure 9 Influences of reaction time on M_n and MWD

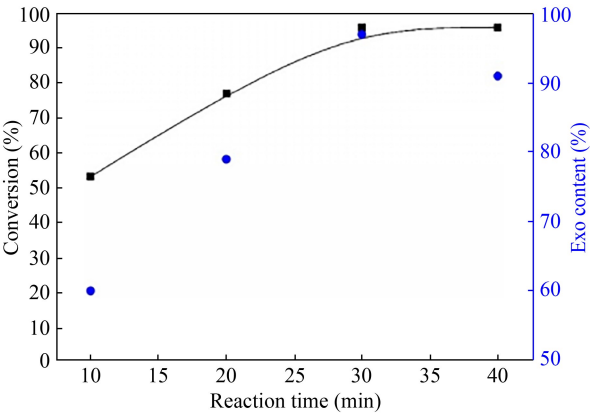


图 10 反应时间对转化率及对 α -外烯烃含量的影响

Figure 10 The influences of reaction time on conversion and exo content

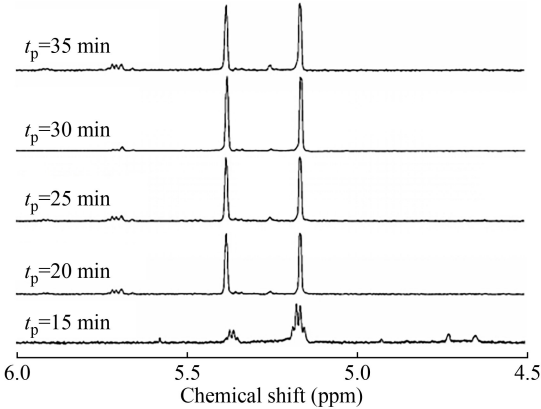


图 11 反应时间对聚合物结构影响的核磁氢谱(Bruker Vance 400MHZ 型核磁共振仪)

Figure 11 ^1H -NMR spectra of polymer with different reaction time (Bruker Vance 400MHZ)

出 α -外烯烃结构含量。图 12 为 HRPIB 核磁氢谱图,对分析核磁谱图可知,HRPIB 末端结构存在以下四类: α -外烯烃结构($\delta_{a1}=4.64$ 和 $\delta_{a2}=4.85$), β -外烯烃结构($\delta_{b,c}=5.14$),三取代端基结构($\delta_d=2.85$)和耦合双键结构($\delta_{e,f}=4.84$)。其中 α -外烯烃含量是判断 HRPIB 活性高低的依据,其含量由核磁谱图中 α -外烯烃特征峰积分值占总的末端结构比值来确定,所依据的公式如下:

$$\alpha = \frac{S_{4.64} + S_{4.85}}{S_{4.64} + S_{4.85} + S_{5.14} + S_{2.85} + S_{4.84}} \times 100\%$$

α 为末端 α -外烯烃结构占比, $S_{4.64}$, $S_{4.85}$, $S_{5.14}$, $S_{2.85}$, $S_{4.84}$ 分别代表对应不同化学位移末端端基结构中氢质子特征峰的积分面积。通过核磁表征, 其 α -外烯烃含量大于 92%, 此结果可以证明高活性聚异丁烯成功合成。A 为 α -外烯烃结构, B, C 为 β -外烯烃结构, D 为三取代端基结构, E, F 为耦合双键结构。

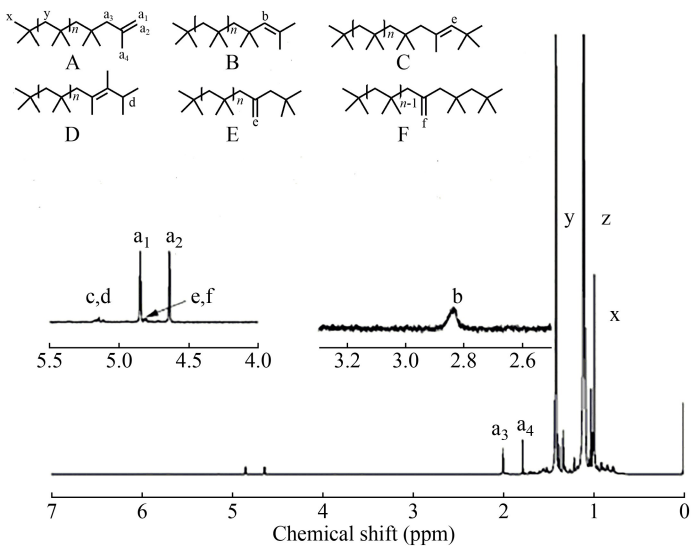


图 12 由 H₂O/EADC/CEE 体系制备的高活性聚异丁烯的核磁氢谱

Figure 12 ¹H-NMR spectrum of high activity polyisobutylene prepared by H₂O/EADC/CEE system

2.7 聚合产物的热稳定性

如图 13 所示, 高活性聚异丁烯热稳定性曲线分为三个阶段: 在 25~300℃ 升温阶段, 曲线呈现平稳降低趋势, 降幅小, 这是产品中未被彻底干燥的溶剂遇热挥发所致; 在 300~390℃ 第二段升温阶段, 曲线快速下降, 此阶段失重速度极快, 表明此阶段聚异丁烯产品受热分解且分解温度一致, 证明材料热稳定性均一且良好; 在第三阶段超过 390℃ 继续升温, 质量归零, 样品完全分解。由失重过程可知, 高活性聚异丁烯最大分解温度约为 390℃, 可以实现 100% 全部分解, 无残留物质, 证实了 H₂O/EADC/CEE 引发体系聚合得到的产物具有优良的热稳定性。

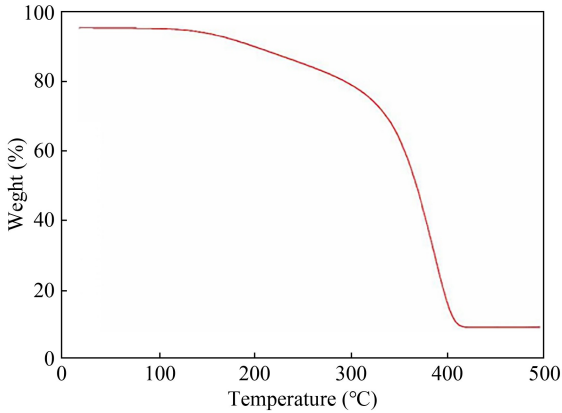


图 13 由 H₂O/EADC/CEE 体系制备高活性聚异丁烯的热稳定性

Figure 13 Thermal stabilities of HRPB initiated by H₂O/EADC/CEE system

3 结 论

通过可控正离子聚合,在主引发剂 H_2O 浓度为 5mmol/L ,共引发剂与主引发剂浓度比为 $16:1$,反应温度为 -30°C ,反应时间为 30min 的条件下,使用 $\text{H}_2\text{O}/\text{EADC}/\text{CEE}$ 引发体系成功制备出单体转化率达到 90% 以上, α -外烯烃含量最高可达到 92% 的高活性聚异丁烯,所合成的高活性聚异丁烯热稳定性较好,最高分解温度为 390°C 。

参考文献:

- [1] 谭捷. 精细与专用化学品, 2019, 27(12): 13~15.
- [2] 谭捷. 精细与专用化学品, 2021, 29(3): 37~39.
- [3] Banerjee S, Emert J, Wright P, Skourlis T, Severtb R, Faust R. Polym Chem, 2015, 6: 4902~4910.
- [4] Vasilenko I V, Shiman D I, Kostjuk S V. Polym Chem, 2014, 5: 3855~3866.
- [5] 赵龔浩,商育伟,伍一波,王浩,李树新,杨丹. 高分子通报, 2020, (1): 24~30.
- [6] Ummadisetty S, Storey R F. Macromolecules, 2008, 46: 2049~2059.
- [7] Mach H, Rath P. Lubr Sci, 1999, 11: 175~185.
- [8] Iván B, Kennedy J P, Chang V S C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1980, 18(11): 3177~3191.
- [9] Feldthusen J, Iván B, Müller A H E. Macromol Rapid Commun, 1998, 19(12): 661~663.
- [10] 齐泮仑, 西晓丽, 顾爱萍, 李洪涛. 石油炼制与化工, 2006, 37(3): 5.
- [11] Wilczek L, Kennedy J P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1987, 25: 3255~3265.
- [12] Ummadisetty S, Morgan D L, Stokes C D. Macromolecules, 2011, 44: 7901~7910.
- [13] 罗延龄, 薛丹敏. 化学推进剂与高分子材料, 2000, 3: 1~5.
- [14] 肖士镜, 余赋生. 化学工业出版社, 2002, 43: 14.
- [15] Guerrero A, Kulbaba K, Bochmann M. Macromolecules, 2007, 40: 4124~4126.
- [16] Bohnenpoll M, Ismeier J, Nuyken O. US, 7291758[P]. 2003.
- [17] Vierle M, Zhang Y, Herdtweck E. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 1307~1310.
- [18] Nuyken O, Vierle M, Kühn F E. Macromol Symp, 2010, 236(1): 69~77.
- [19] Hijazi A K, Hui Y Y, Zhang Y. Macromol Rapid Commun, 2007, 28: 670~675.
- [20] Hui Y Y, Voit B, Yang L. Macromol Symp, 2011, 308(1): 35~42.

Synthesis and Structural Characterization of Highly Reactive Polyisobutylene

REN Ji-wen^{1,2}, ZHAO Zhen¹, YU Zhao-peng¹, JIA Xiang-yu², WU Kang-da¹,
WU Yi-bo¹, LIU Ruo-fan^{1*}

(1. School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composites,
Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;
2. Zhejiang CENWAY Materials Co. Ltd, Jiaxing 314031, China)

Abstract: According to new policy on the promotion of ethanol gasoline, the original domestic production capacity of about 18 million tons of methyl tertiary butyl ether (MTBE) is facing a life and death decision, and a large amount of downstream isobutylene resources need to find another way out. The development of high activity polyisobutene high-tech can alleviate the dual pressure of low utilization rate of isobutene and oil quality upgrade, and promote the sustainable development of carbon IV industry chain of refining and chemical enterprises. In this thesis, water (H_2O)/dichloroethylaluminium (EADC)/2,2-dichlorodiethyl ether (CEE) was used as the initiating system to investigate the characteristics and laws of polymerization and to explore the method for preparing HRPIB with high conversion and high α -exo-olefin content.

Key words: Cationic polymerization; Exo-olefin structure; Isobutylene; High activity